UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIŞOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ŞI INGINERIA MEDIULUI

Ing. MARIA ELENA GRAD

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUŢII LA SINTEZA UNOR COLORANŢI DIRECŢI NEBENZIDINICI

Conducător ştiinţific
Prof.dr.ing. ALFA XENIA LUPEA

TIMIŞOARA
2009

CUPRINS

Acid I- acid 2-amino-5-naftol-7-sulfonic

Acid γ-acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic

Acid Cléve 1,6-acid 1-naftilamino-6-sulfonic

Acid Cléve 1,7- acid 1-naftilamino-7-sulfonic

Acid H- acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic

Acid R- acid 2-naftol-3,6-disulfonic

Acid cromotropic- acid 1,8-dihidroxinaftalin-3,6,-disulfonic

Acid Laurent- acid 1-naftilamino-5-sulfonic

Acid Nevile-Whinter- acid 1- naftol-4-sulfonic

Acid Schäffer- acid 2- naftol-6-sulfonic

Acid Laurent- acid 1-naftilamino-5-sulfonic

Acid naftionic- acid 1-naftilamino-4-sulfonic

INTRODUCERE. OBIECTIVELE TEZEI

Studiul obţinerii şi caracterizării unor coloranţi direcţi azo-stilbenici prezintă interes datorită posibilităţii aflării unor coloranţi alternativi, în condiţiile interzicerii pe plan mondial a producţiei de coloranţi derivaţi ai benzidinei, ca urmare a binecunoscutei sale toxicităţi.

Din datele de literatură se constată că preocupările unor colective de cercetători cu privire la studiul unor astfel de compuşi au în vedere câteva probleme fundamentale care se asociază acestor coloranţi:

- utilizarea acidului 4, 4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic în calitate de diamină bis-diazotabilă, lipsită de caracter cancerigen, în scopul obţinerii unor coloranţi direcţi.

- sinteza unor coloranţi direcţi azo-stilbenici cu substantivitate faţă de fibrele celulozice, comparabilă cu cea a coloranţilor analogi benzidinici.

- utilizarea drept componente de cuplare, a unei palete largi de combinaţii (hidroxiderivaţi aromatici, amine, combinaţii cetonice enolizabile) în vederea obţinerii unor game de culori apropiate de cea a coloranţilor benzidinici corespunzători.

Obiectivele avute în vedere pe parcursul desfăşurării cercetărilor au fost:

- sinteza şi caracterizarea unor coloranţi direcţi stilbendisazoici simetrici, derivaţi ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic având drept componente de cuplare combinaţii cetonice enolizabile

- sinteza şi caracterizarea unor coloranţi direcţi stilbendisazoici simetrici, derivaţi ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic având drept componente de cuplare hidroxiderivaţi aromatici

- punerea în evidenţă în mod clar a tuturor atribuirilor structurale prin diferite tehnici şi metode de analiză, pentru toţi coloranţii sintetizaţi

-realizarea unui studiu care să permită corelaţii între structura, culoarea şi proprietăţile tinctoriale în cazul compuşilor sintetizaţi

-aplicarea coloranţilor sintetizaţi pentru vopsirea fibrelor celulozice, a fibrelor proteice ca înlocuitori la scară industrială a vechilor coloranţi direcţi benzidinici.

Cercetările întreprinse în cadrul tezei de doctorat au avut în vedere parcurgerea următoarelor etape: (***schema 1***)

-obţinerea unor coloranţi (produse colorate) derivaţi de la intermediarul mai sus amintit prin optimizarea unor sinteze sau prin efectuarea unor sinteze noi.

-stabilirea metodelor pentru controlul desfăşurării reacţiilor chimice şi a purităţii produselor obţinute

-stabilirea metodelor de purificare specifice fiecărui produs în parte

- caracterizarea produselor colorante sintetizate, atât din punct de vedere al proprietăţilor fizico-chimice cât şi al proprietăţilor tinctoriale.

Sinteza şi caracterizarea unor coloranţi direcţi azo-stilbenici

Obţinerea unor compuşi noi

Optimizarea sintezei unor compuşi

Urmărirea desfăşurării reacţiilor prin cromatografie în strat subţire
(cromatografie de lichide de înaltă presiune)

Elaborarea unor metode de purificare

Caracterizarea substanţelor sintetizate

Proprietăţi fizico-chimice

Proprietăţi de aplicare

analiză elementală

spectre de absorbţie UV-VIS

spectre de absorbţie IR

spectre de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN; ^{13}C-RMN)

spectre de masă

spectre de reflexie

determinare intensitate

determinare rezistenţe umede

Schema 1. Principalele etape parcurse în timpul cercetărilor

În prezent, sunt binecunoscute cercetările care vizează studii privind utilizările neconvenţionale ale coloranţilor precum şi aplicaţiile acestora în medicină, biologie, tehnici de calcul etc. ceea ce sugerează pentru viitor şi studii referitoare la posibilitatea aplicării noilor compuşi sintetizaţi în alte domenii.

Astfel pornind de la informaţiile existente cu privire la includerea coloranţilor azoici de tip stilbenic, în categoria materialelor inteligente, se presupune că ar fi interesant de studiat testarea efectului fotodinamic al acestora în terapii fotodinamice ale cancerului. Aceasta s-ar putea datora aportului suplimentar de energie către substrat datorat echilibrului între cei doi diastereoizomeri cis-trans ai restului stilbenic

I. STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRII ÎN DOMENIUL COLORANŢILOR DIRECŢI

I.1. COLORANŢI DIRECŢI

Coloranţii direcţi sau substantivi fac parte din clasa coloranţilor anionici, având minimum două grupe azo în moleculă şi grupe sulfonice care, sub formă de săruri de sodiu le conferă solubilitate în apă. Din punct de vedere tinctorial, se caracterizează prin proprietatea de a vopsi direct fibrele celulozice din soluţii apoase neutre sau alcaline, fără intermediul unui mordant, ceea ce alţi coloranţi anionici (de exemplu cei acizi) nu o pot face [1].

Datorită faptului că coloranţii direcţi reprezintă în clasa coloranţilor azoici grupa cea mai numeroasă şi mai complexă sub raport structural, prezentarea principalelor tipuri de coloranţi direcţi se poate face fie după principala structură caracteristică care contribuie la substantivitate, fie după modul de obţinere al acestora. Din punct de vedere structural, clasa coloranţilor direcţi include o gamă largă de compuşi, marea majoritate având o structură azoică [2-7].

Principalele tipuri de coloranţi direcţi grupate după structura caracteristică care contribuie la substantivitatea acestora faţa de fibrele celulozice sunt următoarele:

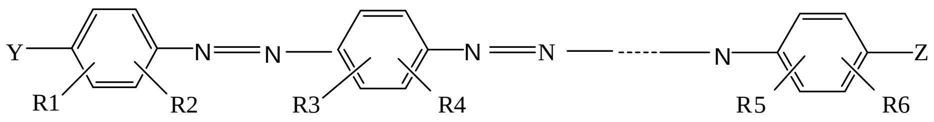
- coloranţi azoici catenari
- coloranţi azoici benzidinici
- coloaranţi azoici stilbenici
- coloranţi azoici derivaţi de la 4,4'-diaminodifenilamina
- coloranţi azoici derivaţi de la 4,4'-diaminobenzanilida
- coloranţi azoici tiazolici
- coloranţi azoici ureici
- coloranţi azoici triazinici
- coloranţi oxazinici
- coloranţi ftalocianinici
- coloranţi azoici complexabili cu ioni metalici pe fibră
- coloranţi azoici cu complecşi metalici preformaţi

După modul de obţinere pot fi amintite următoarele tipuri de coloranţi azoici direcţi: coloranţi azoici direcţi obţinuţi exclusiv prin procese de diazotare şi cuplare (coloranţi monoazoici, disazoici primari, disazoici secundari, trisazoici, tetrakisazoici), coloranţi direcţi obţinuţi prin procese de condensare a unor azoderivaţi mai simpli (condensări de nitro cu aminoderivaţi, condensări reductive de nitroderivaţi, condensări oxidative de aminoderivaţi, condensări ale amino-azo-derivaţilor prin fosgenare sau cu clorură de cianuril), coloranţi direcţi

metal complecşi şi coloranţi direcţi retratabili (prin diazotare, prin cuplare, cu săruri de cupru sau de crom, cu formaldehidă, cu polimeri ce conţin grupe puternic bazice).

I.1.1. Coloranţi azoici catenari

Coloranţii de acest tip au structura generală **(I.1),** fiind constituiţi dintr-un şir liniar de nuclee benzenice şi naftalenice legate în serie între ele prin grupe azo, în poziţiile *1,4; 2,5; 2,6.*



(I.1)

unde: Y=H, NH_2; Z=OH, NH_2, NHR,etc, R_{1-6} =diverşi substituenţi

Coloranţii disazoici care nu conţin acid 2-amino-5naftol-7-sulfonic (*acid I*) sau un derivat al acestuia la capătul moleculei (final), nu prezintă substantivitate decât dacă la unul din capetele moleculei au în poziţia *para* faţă de grupa azo o grupă $–NH_2$ conjugată cu aceasta prin intermediul unui nucleu aromatic şi dacă cel puţin două din nucleele aromatice ale moleculei sunt naftalinice, iar la celălalt capăt al moleculei se află o grupă –OH sau –NHR. Coloranţii disazoici direcţi de acest fel, având o grupă $–NH_2$ la un capăt al moleculei, pot fi diazotaţi după aplicare pe fibre celulozice urmând a fi trataţi cu o componentă de cuplare în scopul obţinerii unei coloraţii rezistente la tratamente umede. Dacă colorantul conţine minimum trei grupe azo în moleculă, nu mai este necesară prezenţa grupei $–NH_2$ ci doar a unui nucleu naftalinic pentru a avea substantivitate pentru materialele textile celulozice.

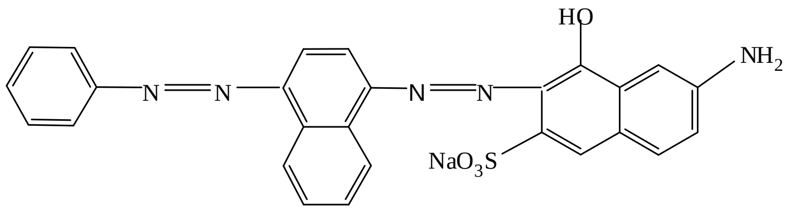
Coloranţii poliazoici (în lanţ) se pot obţine prin tratarea unei diazocomponente cu o amină primară aromatică, care cuplează în *para* faţă de grupa $–NH_2$, urmată de diazotarea aminoazocompusului rezultat şi tratarea cu o altă amină primară aromatică care cuplează în *para* faţă de grupa $–NH_2$ şi aşa mai departe, ultima componentă fiind ori o amină ori un hidroxiderivat aromatic [8-11].

În cazul în care este necesară prezenţa la capătul iniţial al moleculei de colorant a unei grupe $–NH_2$, în poziţie *para* faţă de grupa azo, se porneşte de la o N– acil-1,4-fenilendiamină sau de la o 4-nitroanilină utilizată ca diazocomponentă. Final, după terminarea seriei de cuplări succesive, pentru a obţine produsul cu grupă $–NH_2$ terminală, se hidrolizează grupa N-acilamino, respectiv se reduce grupa $–NO_2$ de la produsul format cu o soluţie de sulfură de sodiu. Compuşii N-acil-1,4 arilendiaminici şi 4-nitroarilaminici pot fi utilizaţi pentru sinteze de coloranţi azoici în lanţ în felul următor: după diazotare şi cuplare cu o componentă de cuplare, se hidrolizează grupa

acilamino, respectiv se reduce grupa nitro de la produsul format, apoi se diazotează grupa amino rezultată şi se tratează cu o componentă de cuplare, lungind molecula cu încă un termen în sensul invers celui iniţial cu care s-a început sinteza.

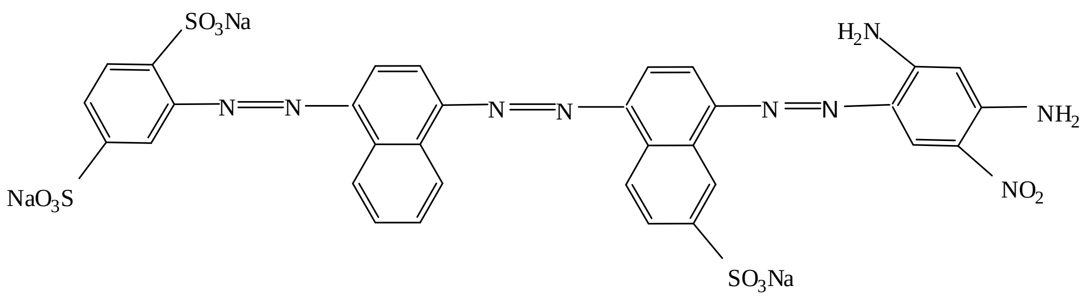
Coloranţii azoici direcţi în lanţ având acidul 2-amino-5naftol-7-sulfonic *(acid I)* sau un derivat al acestuia drept componentă finală de cuplare sunt mai importanţi decât cei descrişi anterior; componenta finală a compusului poliazoic fiind acidul menţionat anterior (cuplat în *orto* faţă de grupa hidroxi) sau un derivat substituit prin arilare sau acilare la grupa amino a acestuia ceea ce determină o substantivitate mărită a produselor, datorită conjugării (*2, 6*) între grupa azo şi grupa amino.

În special coloranţii cu grupa amino a *acidului I* acilată (mai ales benzoilată) au substantivitatea aşa de mult mărită, încât pot fi chiar şi monoazoici, dar majoritatea dintre cei valoroşi sunt dis şi trisazoici. Exemple de coloranţi azoici direcţi catenari sunt prezentate prin formulele **I.2. şi I.3**.



(I.2)

Negru direct 3 (C.I. 27 710)



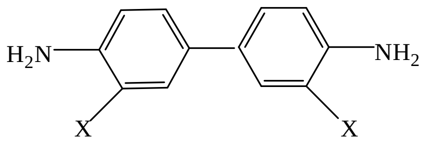
(I.3)

Roşu direct 103 (C.I. 34 025)

I.1.2. Coloranţi azoici benzidinici

Coloranţii din această categorie se obţin relativ uşor, sunt ieftini, însă fabricarea lor în ultimii ani este redusă datorită toxicităţii bazelor benzidinice [12-13]. Obţinerea unor astfel de coloranţi are loc prin bis–diazotarea, benzidinei sau a unui derivat al acesteia, substituit în

poziţiile *3* şi *3'*(**I.4**) urmată de cuplare în ambele părţi, fie cu aceeaşi componentă, fie cu componente de cuplare diferite.



(I.4)

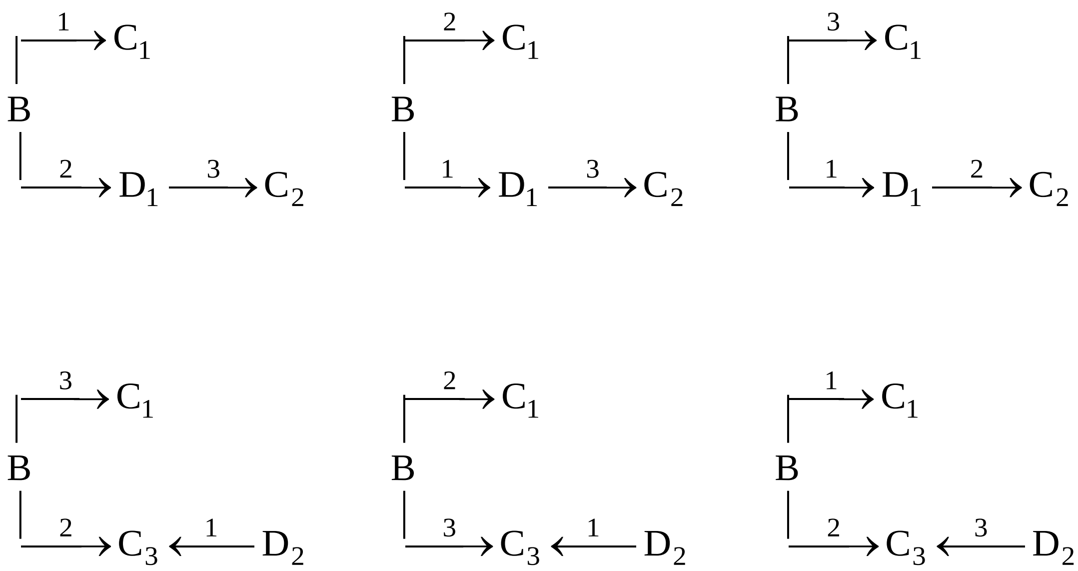
X = H, CH_3, OCH_3, Cl, COOH, OCH_2COOH

Cele două cuplări ale benzidinei bis-diazotate decurg cu energie diferită şi din acest motiv se pot obţine atât coloranţi disazoici simetrici cât şi asimetrici. Ultima variantă se realizează prin tratarea bis–diazoderivatului benzidinic întâi cu o componentă mai puţin reactivă la cuplare (de exemplu cu acid salicilic), apoi diazoderivatul compusului monoazoic format se tratează cu o componentă mai reactivă, deoarece energia de cuplare a grupei diazo rămasă nereacţionată după prima cuplare este mai mică.

Coloranţii rezultaţi, prezintă o substantivitate marcată care trebuie atribuită în mare parte structurii difenilice cu nucleele benzenice coplanare.

Dacă una sau ambele componente de cuplare ale colorantului benzidinic conţin o grupă amino diazotabilă sau o poziţie de cuplare liberă, se poate mări molecula acestuia prin diazotare şi cuplare cu o altă diazocomponentă, respectiv prin cuplare.

Diversele variante posibile pentru sinteze de coloranţi azoici direcţi având mai mult de trei grupe azo în moleculă sunt prezentate în schema **I.1**. [14-16].



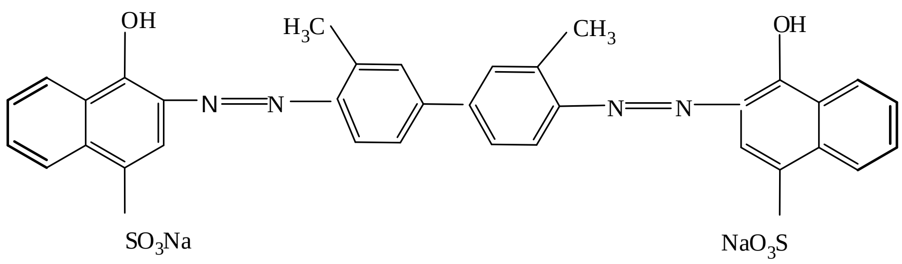
Schema. I.1. Variante de sinteză ale coloranţilor benzidinici

unde: B = benzidină (derivat benzidinic)

C_1; C_2 = azocomponente cuplate într-o singură poziţie

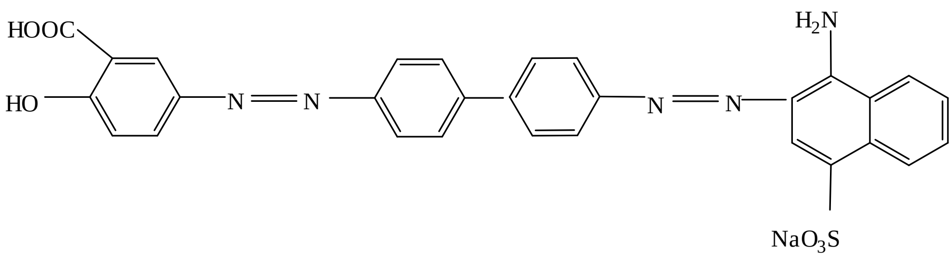
C_3 = azocomponentă cuplată în două poziţii

D_1 = azocomponentă diazotabilă; D_2 = diazocomponentă.



(I.5)

Violet direct 39 C.I. (23 680)



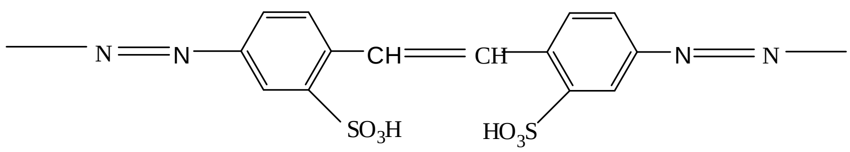
(I.6)

Oranj direct 8 C.I. (22 130)

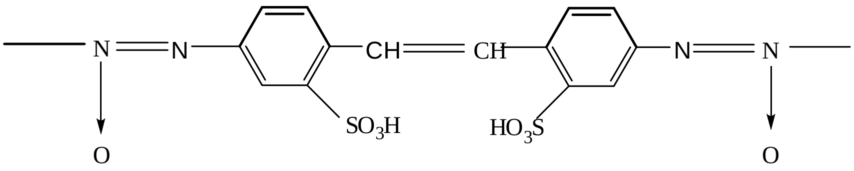
Formulele **(I.5.)** şi **(I.6.)** reprezintă două exemple de coloranţi azoici benzidinici având drept componentă centrală *3,3'*-dimetilbenzidina (o-tolidina) şi respectiv benzidina.

I.1.3. Coloranţi azoici stilbenici

Acest tip de coloranţi sunt coloranţi cu cromofor mixt, conţinând una sau mai multe grupe stilbenice şi grupe azo sau azoxi în moleculă conform structurilor **(I.7.)** şi **(I.8.)**



(I.7)



(I.8)

Grupa stilbenică conjugată cu cele două grupe azo (sau azoxi) conferă coloranţilor de acest tip substantivitate faţa de substraturile celulozice, iar grupele sulfonice (ca săruri de sodiu) asigură solubilitatea acestora în apă. Produsele de acest tip au culori galbene, portocalii, roşii sau brune.

Materia primă necesară pentru obţinerea directă a unor coloranţi direcţi stilbenici, precum şi a unor intermediari stilbenici utilizabili în acest scop este acidul 4-nitrotoluen-2-sulfonic. Alte produse intermediare importante sunt acizii 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic, 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic şi 4-amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonic.

Obţinerea coloranţilor substantivi stilbenici are loc prin trei procedee:

Primul constă în diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic şi cuplarea cu diverse componente. Cel mai important colorant este Crisofenina, un produs ieftin care vopseşte direct bumbacul, lâna şi mătasea naturală în galben rezistent la lumină, sub acţiunea acizilor minerali însă culoarea se schimbă în albastru. Obţinerea sa constă într-o primă fază în bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic şi cuplarea cu fenol când se obţine compusul cunoscut sub denumirea de Galben Briliant sau Galben direct 4 (C.I. 24 890) utilizat doar ca indicator bazic şi la colorarea hârtiei. Etoxilarea ulterioară la grupele hidroxi-fenolice conduce la obţinerea Crisofeninei sau Galben direct 12 (C.I. 24 895).

Literatura de brevete pune la dispoziţie un număr considerabil de coloranţi cu structură stilbendisazoică, stilbentrisazoică şi chiar stilbenpoliazoică obţinuţi conform metodei menţionate anterior [17-44].

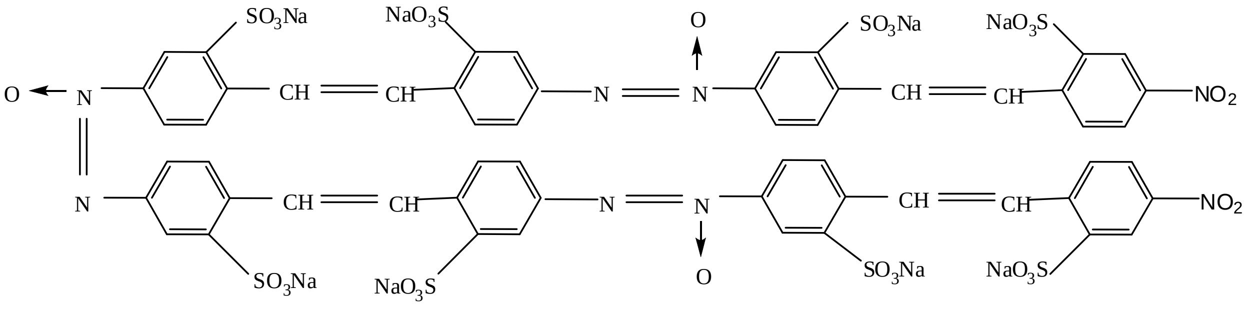
Al doilea procedeu de obţinere al coloranţilor stilbenici îl reprezintă condensarea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic cu diferite amine aromatice sau cu coloranţi aminomonoazoici [45,46]. Aceasta are loc în soluţii apoase de NaOH, la temperaturi sub 100^{o}C. Coloranţii azostilbenici rezultaţi au structura nedefinită şi sunt impurificaţi cu azoxiderivaţi şi alte produse secundare purificarea acestora se făcându-se prin tratare cu glucoză şi NaOH sau cu Na_2S, etc. Vopsirile cu astfel de coloranţi sunt în general rezistente, în special la lumină şi au nuanţe variabile (galben, oranj, roşii sau brune).

Câteva exemple de coloranţi substantivi stilbenici obţinuţi prin această metodă sunt prezentaţi în tabelul **I.1**.

Tabel I.1. Coloranţi direcţi azostilbenici, obţinuţi prin condensarea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic cu diferite amine aromatice sau cu coloranţi aminomonoazoici

Nr crt.	Denumirea	Componenta de condensare	Agentul de purificare
1	Galben direct 21 C.I. 40 045	Anilină	
2	Oranj direct 71 C.I. 40 205	Acid 4-aminobenzoic→Anilină	Glucoză
3	Oranj direct 34,39 C.I. 40 215	Acid sulfanilic→Anilină	Glucoză
4	Oranj direct 37 C.I. 40 265	Acid sulfanilic→Cresidină	Na_2S
5	Roşu direct 76 C.I. 40 270	Acid 6 metoximetanilic→Cresidină	Glucoză
6	Brun direct 78 C.I. 40 290	Acid sulfanilic→1-Naftilamină	

Condensarea alcalină a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic reprezintă cea de a treia metodă de obţinere a coloranţilor stilbenici. Prin încălzirea sării de sodiu a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic cu soluţii de NaOH se obţin coloranţi galbeni, care sunt de fapt amestecuri de produse cu structură nedefinită şi nuanţe diferite în funcţie de condiţiile de lucru, de concentraţia alcalină, temperatură şi timp [47,48]. Astfel, soluţiile alcaline de concentraţii mai reduse (cca. 10% NaOH) şi temperaturi mai scăzute (60-90°C) favorizează formarea unor produse condensate cu nuanţe galbene mai pure cunoscute sub denumirea de *Galben solar*. Principalul constituent al acestuia este Curcumina S, căreia i s-a atribuit următoarea structură **(I.9)**.



Curcumina S

Galben direct 11 C.I. (40 000)

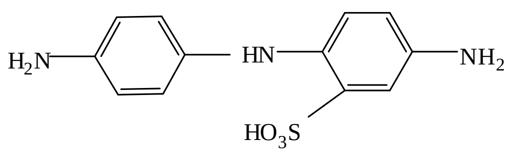
(I.9)

Curcumina S predomină în amestec atunci când se lucrează iniţial cu soluţie de NaOH de 4,5% iar spre sfârşitul condensării de 17,5%, la 70-80°C timp de cinci ore.

Prin oxidarea cu precauţie a produselor de condensare alcalină cu NaOCl şi HNO_3 sau efectuând condensarea alcalină în prezenţa unor agenţi de oxidare blânzi se obţin nuanţe mai verzi, coloranţii făcând parte din seria *Micado galben*. Dacă însă produsele de condensare alcalină se reduc parţial cu Na_2SO_3, Na_2S sau glucoză, se obţin nuanţe mai roşii, coloranţii respectivi constituind seria *Micado oranj*.

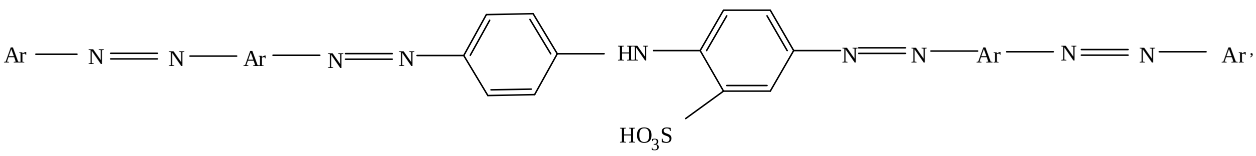
I.1.4. Coloranţi azoici derivaţi de la 4,4'- diaminodifenilamină

Intermediarul utilizat în mod curent pentru sinteze de astfel de coloranţi este acidul 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic, având structura **(I.10).**



(I.10)

În bis-diazoderivatul intermediarului de mai sus grupa diazo legată de nucleul benzenic care conţine grupa sulfonică este mai reactivă, ceea ce permite obţinerea de coloranţi disazoici asimetrici prin cuplare cu diferite azocomponente [49-51]. Coloranţii disazoici obţinuţi din acest intermediar, deşi au substantivitate, nu se utilizează ca atare ci servesc la sinteze de coloranţi tetrakisazoici asimetrici de forma **(I.11)**.

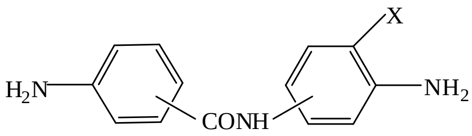


(I.11)

Aceşti coloranţi se aplică la vopsirea materialelor celulozice. Obţinerea lor constă în tratarea bis-diazoderivatului acidului 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfonic cu componente de cuplare având o grupă amino diazotabilă în moleculă: acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic *(acid γ)*, acid 2-amino-5naftol-7-sulfonic *(acid I)*, acid 1-naftilamino-6-sulfonic *(acid Cléve 1,6)*, acid 1-naftilamino-7-sulfonic *(acid Cléve 1,7)* etc., după care coloranţii rezultaţi se bis-diazotează şi se tratează cu alte componente de cuplare. Produsele care se obţin sunt de culori negre şi albastru închis, iar vopsirile realizate cu acestea prezintă rezistenţe destul de bune.

I.1.5. Coloranţi azoici derivaţi de la 4,4'- diaminobenzanilidă

Intermediarii utilizaţi în sinteza unor astfel de coloranţi sunt carbanilide, având grupe amino în poziţia *para* sau *meta* faţă de gruparea amidică. De asemenea, pot conţine în molecula lor şi grupe halogen, alchil sau sulfonice, conform structurii generale **(I.12)**

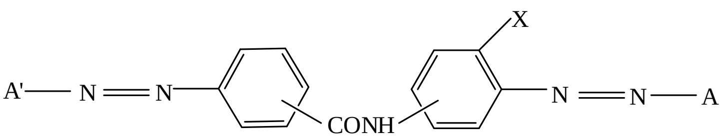


(I.12)

unde: X= H, halogen, alchil sau SO_3H [52]

Prin bis–diazotarea 4,4'-diaminobenzanilidei urmată de cuplarea cu componente de cuplare potrivite, se obţin coloranţi disazoici cu substantivitate asemănătoare celor proveniţi de la benzidină. Dintre cele două grupe diazo ale bis–diazoderivatului 4,4'-diaminobenzanilidei, aceea care se află în *para* faţă de gruparea carbonilică este mai reactivă, ceea ce permite obţinerea de coloranţi disazoici asimetrici prin cuplare cu azocomponente diferite [53-57].

Coloranţii de acest tip pot acoperi toată gama de nuanţe, având de multe ori o rezistenţă mai bună la lumină ale vopsirilor realizate pe fibre celulozice decât cele obţinute în cazul unor coloranţi benzidinici similari. Aceşti coloranţi se mai bucură de avantajul că procesul de obţinere a acestora nu implică riscuri toxicologice. Structura generală a coloranţilor disazoici de acest tip este de forma **(I.13)**.



(I.13)

unde A respectiv A' reprezintă componentele de cuplare (identice sau diferite), iar X are aceeaşi semnificaţie ca şi în cazul structurii **(I.12)**

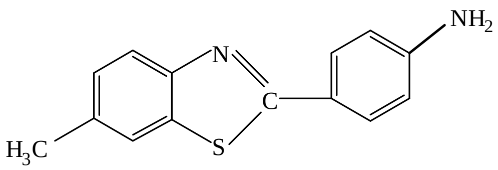
În mod frecvent, A' reprezintă acidul salicilic (uneori substituit), iar A poate fi fenol, m-aminofenol, acid antranilic, pirazolone etc.

De asemenea, se pot obţine coloranţi trisazoici şi tetrakisazoici în acelaşi mod ca la utilizarea benzidinei, având de obicei culori mai închise (violet, negru) [58-60].

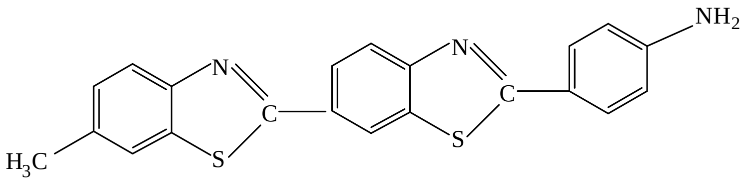
I.1.6. Coloranţi azoici tiazolici

Coloranţii tiazolici sunt în general coloranţi monoazoici care conţin în molecula lor un nucleu benzotiazolic, structură care le conferă afinitate faţă de substraturile celulozice (datorită faptului că o singură grupare azo nu poate de regulă să asigure nici substantivitatea necesară vopsirii şi nici nuanţa) [1, 4, 5, 61].

Intermediarii de bază din care se fabrică coloranţii azoici substantivi cu nucleu benzotiazolic în moleculă sunt 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazolul **(I.14)** (sau *"dehidrotio-para-toluidina"*) şi baza primulinică **(I.15)**, care se obţin prin topirea cu sulf a para-toluidinei la temperaturi de 180-220°C.



(I.14)



(I.15)

Primulina ca atare este un colorant galben, solubil în apă, care vopseşte fibrele celulozice în galben viu, însă nerezistent la tratamente umede şi la lumină.

Prin diazotare pe fibră (primulina fiind primul colorant direct de acest fel), urmată de developare prin cuplare cu diverse azocomponente, se formează coloranţi de diferite nuanţe şi cu rezistenţe mai bune la spălat. Astfel, cu acidul salicilic utilizat ca agent de developare se obţine un colorant galben; cu 2-naftolul, un colorant roşu; cu N-etil-2-naftilamină un colorant bordo, etc.

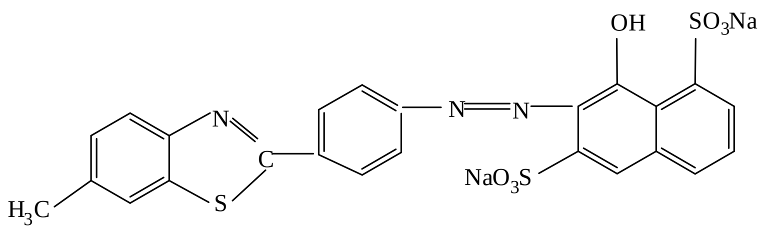
Coloranţi monoazoici tiazolici se mai pot obţine şi prin condensarea oxidativă a primulinei când se obţine un colorant foarte rezistent la lumină Galben direct 29 (C.I. 19 556), sau a acidului dehidrotio-para-toluidinsulfonic (acid DHT-p-TS) când se formează un produs ce vopseşte fibrele celulozice, lâna şi mătasea naturală Galben direct 28 (C.I. 19 555).

Pe de altă parte dehidrotio-para-toluidina şi acizii ei mono şi disulfonici servesc prin diazotare şi cuplare cu diverse azocomponente, la obţinerea unor coloranţi direcţi cu rezistenţe moderate care pot vopsi lâna.

Structurile **(I.16**) şi **(I.17)** a doi astfel de coloranţi direcţi tiazolici sunt prezentate în continuare precum şi alte câteva exemple în tabelul **I.2.**

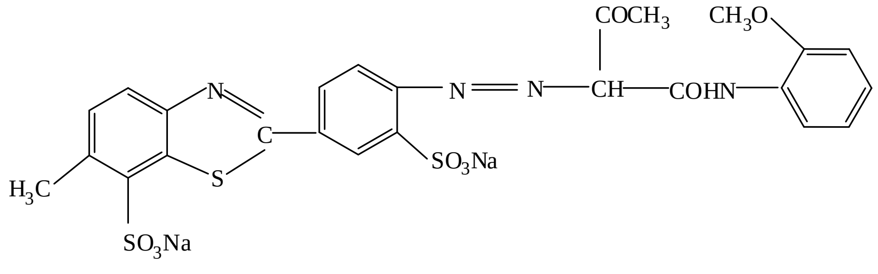
Tabel I.2 Coloranţi direcţi tiazolici

Nr.crt.	**Denumirea**	**Structura (provenienţa)**
1	Galben direct 22 C.I. 13 925	Primulină→Acetoacetanilidă
2	Brun direct 80 C.I. 20 210	Acid sulfanilic^1→Rezorcină←^{2}Primulină
3	Galben direct 8 C.I. 13 920	Acid DHT-p-TS→Acetoacetanilidă
4	Oranj direct 18 C.I. 20 215	Acid DHT-p-TS^1→Rezorcină←^{2}Anilină (Primulină)
5	Roşu direct 45 C.I. 14 780	Acid DHT-p-TS→Acid Nevile-Winther (Acid 1-naftol-4-sulfonic)
6	Roşu direct 70 C.I. 16 081	Primulină→Acid Schäffer (Acid 2-naftol-6-sulfonic)



(I. 16)

Roşu direct 47 (C.I. 14 985)



(I. 17)

Galben direct 27 (C.I. 13 950)

I.1.7. Coloranţi azoici ureici

Fosgenul este o componentă de condensare bifuncţională foarte mult utilizată. Cu ajutorul acesteia pot fi legate două molecule de aminoazoderivat prin intermediul grupei carbonil, rezultând coloranţii ureici, caracterizaţi prin structura generală **(I.18)**.
Substantivitatea şi-o datoresc pe de o parte structurii ureice şi prezenţei a minimum două grupe azo în moleculă, pe de altă parte. Aceşti coloranţi conţin în molecula lor şi grupe sulfonice care sub formă de săruri de sodiu le conferă solubilitate în apă.

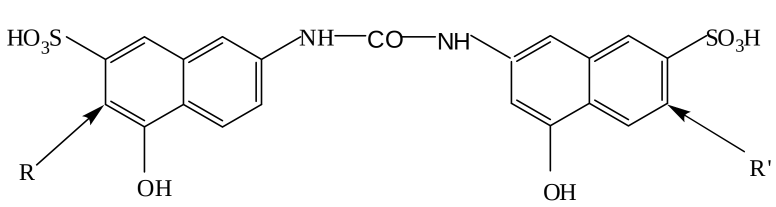
R'—N=N—Ar'— NH—CO—NH—Ar—N =N—R

(I.18)

Cei doi radicali Ar şi Ar' sunt în general identici iar R şi R' pot fi identici sau diferiţi. Aceşti coloranţi se pot obţine prin mai multe metode şi anume:

I.1.7.1 Coloranţi ureici derivaţi de la acidul carbonil I

Acidul carbonil I sau *acidul ecarlat* se obţine prin fosgenarea acidului 2-amino-5-naftol-7-sulfonic *(acid I)* în soluţie apoasă cu Na_2CO_3 la temperaturi în jur de 30°C.
Utilizând drept componentă centrală *acidul carbonil I*, în funcţie de diazoderivaţii utilizaţi se pot obţine coloranţi simetrici (R=R') sau asimetrici (R, R' sunt diferiţi) [62]. La sinteza colorantului asimetric, cuplările se efectuează în acelaşi timp, prin introducerea simultană a soluţiilor celor două săruri de diazoniu în soluţia alcalină a componenţilor de cuplare. Împreună cu compusul asimetric se formează şi mici cantităţi de produse simetrice.
Câteva exemple de coloranţi de acest tip, **(I.19)** sunt prezentaţi în tabelul **I.3**



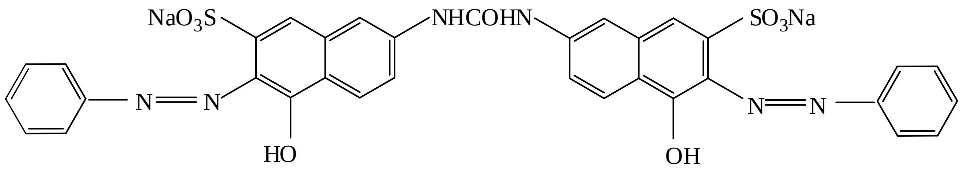
(1.19)

Structurile de mai jos **(I.20; I.21)** aparţin unor coloranţi obţinuţi prin cuplarea acidului carbonil I

(acidul ecarlat) cu componente de cuplare simetrice respectiv asimetrice,

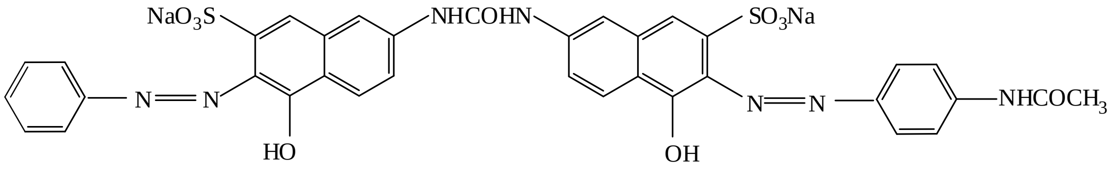
Tabel I.3 Coloranţi direcţi derivaţi de la acidul carbonil I

Nr.crt.	Denumirea	Structura (provenienţa)
1	Roşu direct 14 C.I. 29 170	Acid meta-aminobenzoic^{1ac}→Acid carbonil I←^{2alc}2-Anisidină
2	Roşu direct 54 C.I. 29 215	2(Acid Laurent)(acid 1-naftilamino-5-sulfonic=>Acid carbonil I
3	Roşu direct 80 C.I. 35 780	2(Acid 4-aminoazobenzen-3,4'-disulfonic=>Acid carbonil I
4	Brun direct 112 C. I. 29 166	2(Acid antranilic)=>Acid carbonil I
5	Oranj direct 29 C.I. 29 155	Anilină^{1}→Acid carbonil I←^{2}acid meta -aminobenzoic
6	Oranj direct 26 C.I. 29 150	2(Anilină)=>Acid carbonil I



(I.20)

Oranj direct 26 (C.I. 29 150)



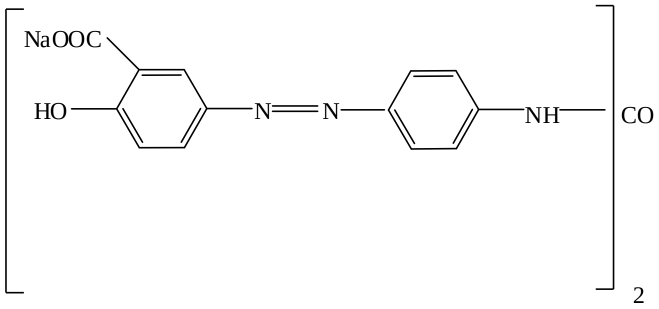
(I.21)

Roşu direct 23 (C.I. 29 160)

I.1.7.2. Coloranţi ureici rezultaţi prin fosgenarea unor coloranţi aminoazoici

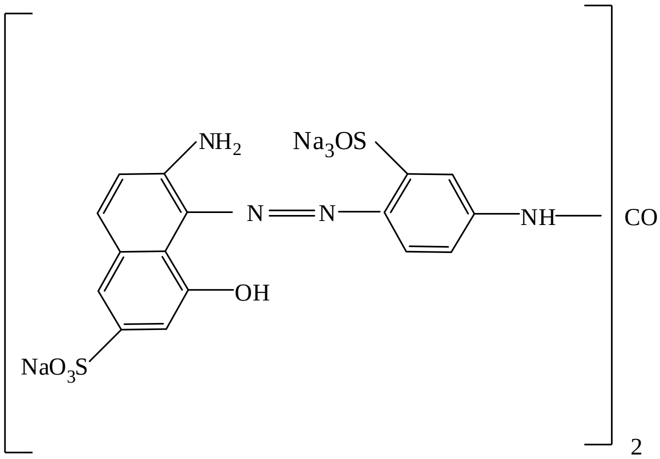
Reacţia are loc la temperaturi moderate (25-30°C) în prezenţa unui agent alcalin (Na_2CO_3, NaOH) pentru neutralizarea HCl format, prin tratarea în mediu apos cu fosgen (în exces) mai mult a derivaţilor arilaminosulfonici dintre care unii sunt coloranţi aminoazoici [47].

Câteva exemple de astfel de coloranţi, cu importanţă aplicativă sunt: Galben direct 26 (C.I. 25 300), Roşu direct 75 (C.I. 25 380), Violet direct 62 (C.I. 25 400), Brun direct 106 (C.I. 36 200) etc. Structurile coloranţilor Galben direct 26 (C.I. 25 300) **(I.22**) şi Roşu direct 75 (C.I. 25 380) **(I. 23**) sunt prezentate mai jos.



(I.22)

Galben direct 26 (C.I. 25 300)



(I.23)

Roşu direct 75 (C.I. 25 380)

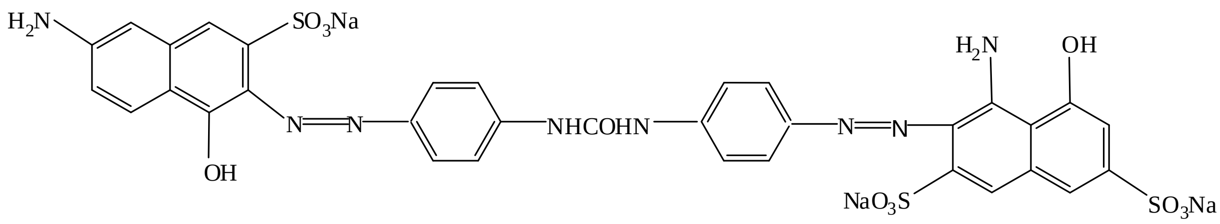
I.1.7.3. Coloranţi ureici derivaţi de la diferite diaminocarbanilide

Materia primă de bază utilizată în acest caz poate să fie o-nitroarilamină sau o N-acil-1,4-arilendiamină. Acestea se tratează cu fosgen, după care prin reducerea grupelor nitro, respectiv

hidroliza grupelor acilamino rezultă compuşi diaminoureici (diaminocarbanilide), care se utilizează drept diazocomponente (după bis-diazotare). Se cuplează cu diverse azocomponente, care conţin în moleculă şi grupe sulfonice.

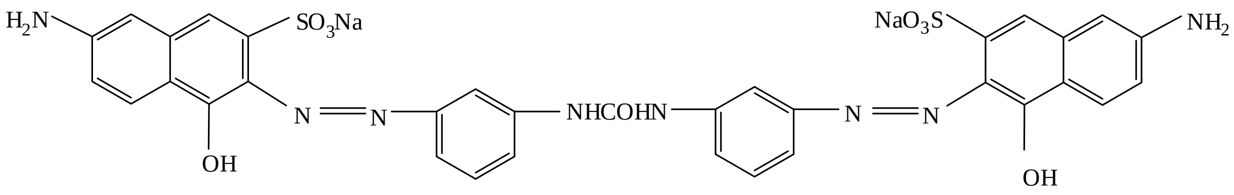
Pentru prepararea de intermediari ureici asimetrici se tratează o amină primară aromatică ($Ar-NH_2$) fie cu clorura acidă a unui acid aril-carbamic derivat de la o altă amină primară aromatică ($Ar'-NH_2$) prin fosgenare, fie cu un aril-izocianat. Fosgenarea aminei primare aromatice ($Ar'-NH_2$) se face într-un solvent inert şi anhidru, în condiţii blânde de temperatură pentru obţinerea clorurii acide, la temperatură mai ridicată, iar prin eliminare de acid clorhidric rezultă izocianatul.

Structurile **(I.24)** şi **(I.25)** reprezintă doi coloranţi obţinuţi pornind de la diaminocarbanilide utilizate drept diazocomponente.



(I.24)

Violet direct 83 (C.I. 25 280)



(I.25)

Roşu direct 120 (C.I. 25 275)

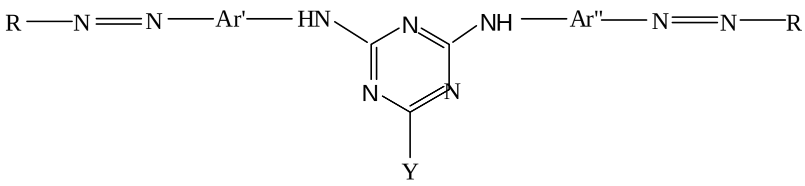
I.1.8. Coloranţi azoici triazinici

Materia primă de bază pentru obţinerea acestui tip de coloranţi este clorura de cianuril, ai cărei atomi de clor pot fi înlocuiţi succesiv, prin substituţie nucleofilă, la tratarea acesteia cu coloranţi aminoazoici, amoniac, amine primare aromatice sau fenoli, în condiţii diferenţiate de temperatură (0-5^{o}C pentru primul atom de clor, 40-50^{o}C pentru cel de-al doilea atom de clor şi

90-95^{o}C pentru cel de-al treilea atom de clor), datorită faptului că reactivitatea atomilor de clor scade pe măsură ce sunt înlocuiţi. Se pot obţine compuşi micşti sau omogeni.

Reacţiile se efectuează deobicei în mediu apos, aminoazocompuşii având grupe sulfonice sau carboxilice solubilizante în moleculă. La suspensia apoasă de clorură de cianuril se adaugă pe rând compuşii cu care trebuie să se combine, în condiţiile de temperatură enunţate anterior. Pe măsură ce reacţia progresează, în fiecare caz în parte, se adaugă şi soluţia de Na_2CO_3 pentru neutralizarea acidului clorhidric format.

Aceşti coloranţi au următoarea structură generală **(I.26)**



(I.26)

unde: Y = NH_2, NHAr, OAr, etc [63-65].

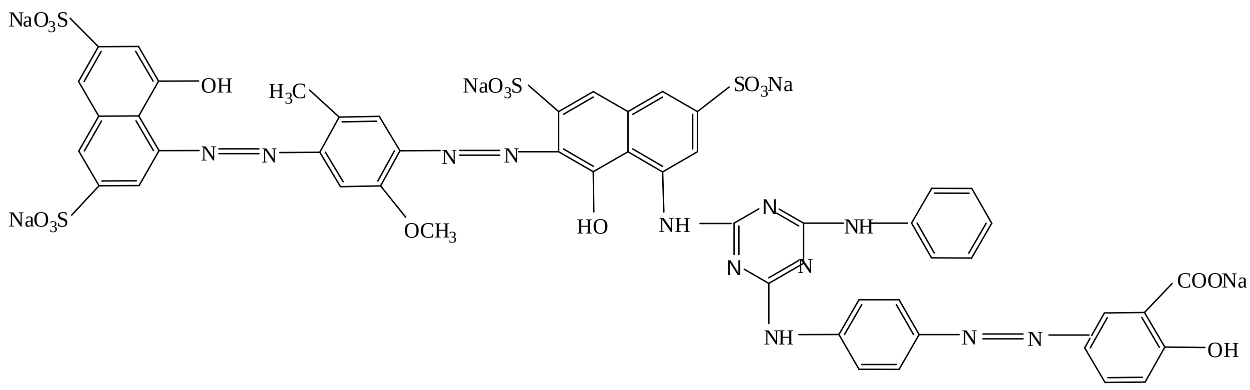
Coloranţii cu nucleu triazinic se obţin prin două metode generale:

- prin cianurilarea unor intermediari anionici (acidul 2-amino-5naftol-7-sulfonic *(acid I),* acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (*acid H* etc.) o dată, de ori sau mixt, produsele rezultate servind ca azocomponente la sinteza colorantului propriu zis;
- prin cianurilarea diverşilor coloranţi aminoazoici (care pot fi mono sau poliazoici). De obicei, clorura de cianuril este condensată cu doi moli de aminocolorant, a treia condensare efectuându-se cu o aminocomponentă necolorată [5].

Molecula colorantului direct triazinic este plană, având o suprafaţă destul de mare, iar cele două catene de coloranţi azoici formează un unghi între ele fără să afecteze substantivitatea produsului. Aceasta s-ar datora ciclului triazinic în combinaţie cu cele două catene de coloranţi azoici, colorantul ataşându-se probabil de mai multe catene paralele ale macromoleculei celulozice din fibră. Inelul triazinic măreşte substantivitatea, dar funcţionează totodată şi ca o componentă separatoare a conjugării electronilor π.

Această din urmă proprietate permite obţinerea de nuanţe compuse, de exemplu verde, prin amestecarea intramoleculară a culorii componentelor aminoazoice, ca de exemplu în cazul colorantului Verde direct 26 (C.I. 34 045) **(I.27),** nucleul triazinic având în acest caz rolul de componentă separatoare.

Gama coloranţilor obţinuţi prin cele două metode menţionate este foarte variată, datorită diferitelor posibilităţi de acilare cu clorură de cianuril şi multiplele variante de cuplare a produselor rezultate. Aceşti coloranţi sunt de obicei foarte rezistenţi la lumină.



(I.27)

Verde direct 26 (C.I. 34 045)

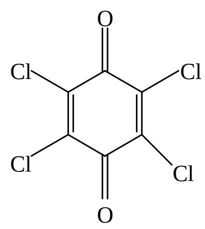
Componentă albastră **Componentă galbenă**

I.1.9. Coloranţi oxazinici.

Este cunoscut faptul că din clasa coloranţilor azinici fac parte coloranţii fenazinici, oxazinici, tiazinici. În general coloranţii oxazinici se înscriu din punct de vedere tinctorial în categoria coloranţilor bazici, cu mordant, substantivi (direcţi) şi pigmenţi. Culoarea predominantă este cea albastră şi mai puţin cea violetă şi verde.

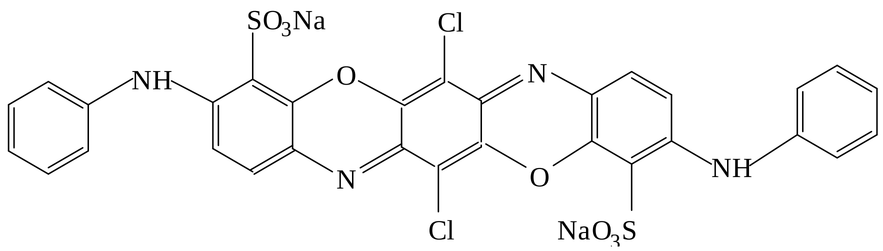
O dezvoltare importantă a acestei clase de coloranţi a condus la obţinerea unor coloranţi (direcţi), albaştri strălucitori cu structură dioxazinică, care vopsesc bumbacul, cu excelente rezistenţe la lumină şi la tratamente umede.

Obţinerea produselor de acest fel are loc în principiu prin condensarea unor amine policiclice cu 2,3,5,6-tetraclor-1,4-benzochinona (cloranil) având structura **(I.28)** urmată de sulfonarea intermediarilor astfel formaţi.



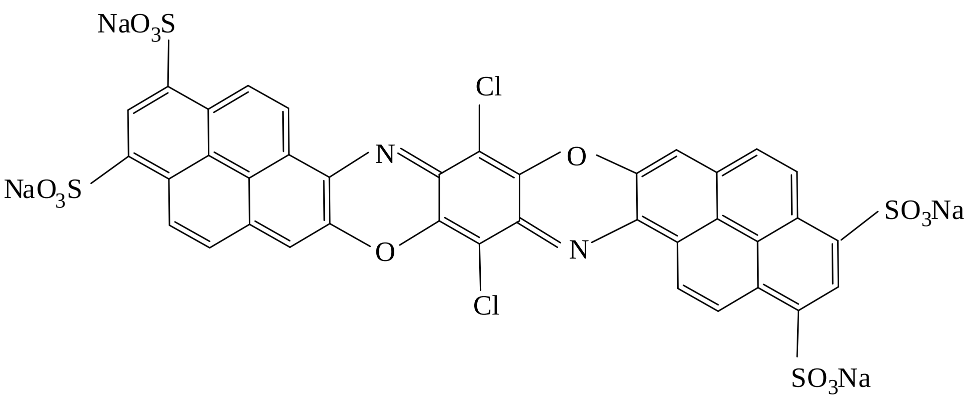
(I.28)

Exemple de astfel de amine policiclice sunt: acidul 4-aminodifenil-amino-2-sulfonic pentru obţinerea colorantului Albastru direct 106 (C.I. 51 300**)** (vezi structura **I.29),** 3-amino-N-etilcarbazolul, pentru obţinerea colorantului Albastru direct 108 (C.I. 51320), 1-aminopirenul pentru obţinerea colorantului Albastru direct 109 (C.I. 51 310) (vezi structura **I.30**) etc. [5].



(I.29)

Albastru direct 106 (C.I. 51 300)



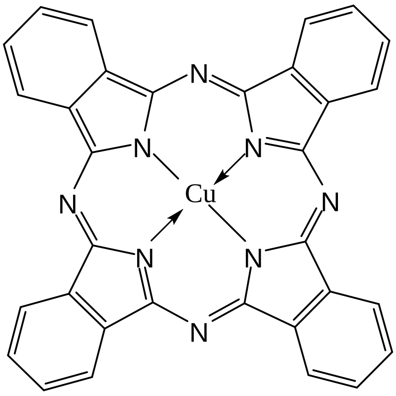
(I.30)

Albastru direct 109 (C.I. 51 310)

I.1.10 Coloranţi ftalocianinici

Coloranţii din această clasă sunt în principal pigmenţi de o excepţională valoare [66-68]. Studiul structurii ftalocianinelor a fost efectuat de un număr considerabil de chimişti renumiţi, care au ajuns la concluzia că acestea au molecula formată din patru resturi de izoindol unite prin patru atomi de azot, rezultând un sistem conjugat continuu, plan şi netensionat, compus din 16 atomi, derivat de la tetraazoporfina, asemănătoare cu porfina.

În centrul sistemului este plasat un metal tranziţional (Cu, Ni, Co, Fe) legat covalent şi covalent-coordinativ formând patru cicluri, fapt ce explică stabilitatea excepţională a complexului, cum este de exemplu cazul ftalocianinei de cupru **(I.31)** care este cel mai important reprezentant al acestei clase.



(I.31)

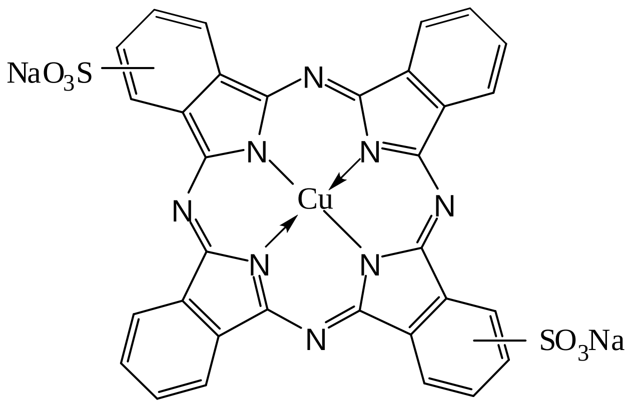
Ftalocianinele metalelor tranziţionale sunt substanţe albastre, verzi, frumos cristalizate, strălucitoare, insolubile în solvenţi organici, foarte rezistente la temperaturi înalte şi foarte stabile la tratamente hidrolitice. Cu toate acestea, insolubilitatea lor în apă nu permite utilizarea acestor compuşi la vopsirea directă a fibrelor celulozice.

În vederea aplicării acestor compuşi şi pe fibrele celulozice, datorită nuanţelor unice care pot fi obţinute prin utilizarea lor, s-au încercat o serie de procedee de solubilizare a acestora.

Astfel, prin tratarea ftalocianinei de cupru cu oleum 26% SO_3 se obţine derivatul disulfonic, care ca sare de sodiu vopseşte bumbacul sub formă de colorant direct (Albastru direct 86 C.I. 74 180) **(I.32)**, în nuanţe albastre-verzui strălucitoare, cu foarte bune rezistenţe la lumină, dar mediocre la spălat, folosindu-se şi la colorarea hârtiei.

Derivatul trisulfonic corespunzător obţinut prin sulfonarea ftalocianinei de cupru cu oleum 40% SO_3 şi transformarea în sare trisodică (Albastru direct 87 C.I. 74 200) are rezistenţe slabe la tratamente umede se utilizează la vopsirea hârtiei şi împreună cu derivatul disulfonic serveşte după transformare în sare de bariu insolubilă ca pigment la colorarea lacurilor.

Ftalocianinele mai pot fi şi temporar solubilizate prin introducerea unei grupe de clormetil în fiecare rest de benzen din moleculă. Ulterior, compusul tetraclorometilat astfel obţinut, se transformă într-un *derivat oniu*, solubil în apă, care se aplică pe fibrele celulozice prin vopsire sau imprimare, se fixează prin aburire şi tratare cu bicromat de potasiu şi acid acetic
În acest fel, grupele solubilizante sunt hidrolizate, iar pigmentul insolubil rezultat rămâne fixat pe fibră. Aceşti coloranţi de tipul $FtCu[-CH_2OH]_4$, fac parte din sortimentul *Alcian* [5].



(I.32)

Albastru direct 86 (C. I. 74 180)

I.1.11. Coloranţi complexabili

Rezistenţele tinctoriale faţă de acţiunea agenţilor externi (lumină, tratamente umede etc.) ale unui număr mare de vopsiri efectuate cu coloranţi direcţi pe bumbac sunt sensibil îmbunătăţite prin tratare cu săruri metalice, operaţie prin care are loc introducerea ionului metalic în molecula produsului cu formare de complex [69,70].

Realizarea acestui proces este condiţionată de doi factori:

-coloranţii respectivi trebuie să posede structuri cu grupe funcţionale caracteristice (OH, NH_2, COOH etc.), situate în anumite poziţii în moleculă, astfel încât sa aibă posibilitatea de a forma cu ionul metalic cicluri stabile, de cinci sau şase atomi, numite chelaţi sau combinaţii chelatice.

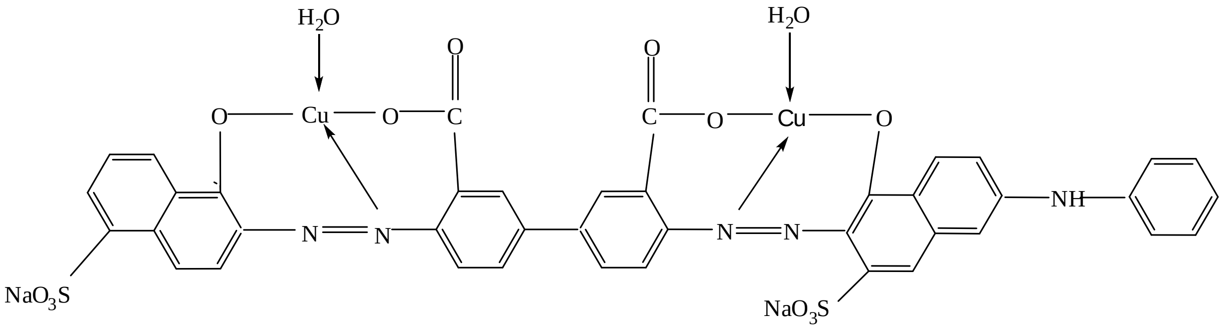
- sărurile utilizate trebuie să fie ale unor metale tranziţionale ($Cr,^{3+}Cu^{2+}$), care posedă stratul intern *3d* necompletat de electroni şi pot deci să reacţioneze cu coloranţii respectivi, având loc legarea covalentă şi covalent-cordinativă a ionilor metalici în moleculele acestora sub formă de complecşi. Cu cât numărul de cicluri în care intră ionul metalic este mai mare şi acestea aparţin aceleiaşi molecule de colorant, cu atât stabilitatea complexului şi implicit rezistenţa vopsirii este mai mare.

Structurile coloranţilor azoici direcţi care permit formarea de complecşi metalici se împart în două categorii; structuri în care grupa azo participă (structura o, o'-dihidroxiazoică şi derivaţi ai acestora în care o grupă hidroxi este înlocuită cu o grupă amino, carboxilică, glicolică etc), şi respectiv nu participă (structura o-hidroxicarboxilică) la formarea complexului metalic.

Unul din procedeele cele mai utilizate pentru ameliorarea rezistenţelor vopsirilor substantive constă în tratarea acestora cu săruri metalice, în scopul formării de complecşi insolubili pe fibră (coloranţi azoici substantivi complexabili cu ioni metalici pe fibră) [5].

Cuprarea conduce de obicei la îmbunătăţirea rezistenţelor mai ales la lumină, iar cromarea determină ameliorarea rezistenţelor mai ales la spălat. Tratarea coloraţiilor substantive se face de obcei cu soluţii apoase diluate de $CuSO_4$ 1-3% în prezenţă de acid acetic sau acid formic, la 60-80ºC timp de relativ scurt (20-30 minute) pentru a nu strica claritatea nuanţei.

Colorantul Albastru direct 158 (C.I. 24 155) şi colorantul Violet direct 79 (C.I. 22 780) reprezintă doi importanţi astfel de coloranţi direcţi substantivi obţinuţi pe această cale şi care au drept componentă centrală, de acidul benzidin-*3,3'*-diglicolic şi respectiv acidul benzidin-*3,3'*-dicarboxilic. Structura celui de al doilea **(I.33)** este prezentată mai jos.



(I.33)

Violet direct 79 (C.I. 22 780)

În ceea ce priveşte cromarea, aceasta se efectează de obicei cu $Na_2Cr_2O_7$ (1-3%), $Cr_2(SO_4)_3$ sau CrF_3 (ambele 2-4%), în prezenţă de acid acetic sau acid formic, la temperatura de 60-90ºC, timp de 20-30 de minute când odată cu ameliorarea rezistenţei la spălat a vopsirilor are loc şi o micşorare a rezistenţei la lumnă a acestora.

Din punct de vedere structural, coloranţii de acest tip sunt caracterizaţi prin prezenţa în moleculă a grupării salicilice externe, cum ar fi Brun direct 27 (C.I. 31 725); Brun direct 186 (C.I. 22 275) etc.

În unele cazuri este posibilă cuprarea şi cromarea simultană de exemplu a coloranţilor substantivi, obţinându-se rezistenţe superioare ale acestora, atât la lumină cât şi la spălare.

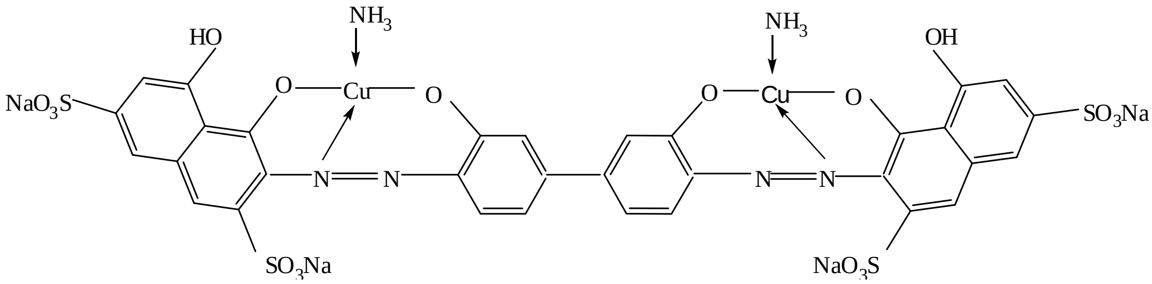
La coloranţii ce conţin în moleculă gruparea o-hidroxicarboxilică şi structura o,o'-dihidroxi azoică, complexarea se face selectiv, cromarea celei dintâi şi cuprarea celei de a doua. (de ex. Albastru Benzo rezistent C.I. 24 420).

O serie de coloranţi direcţi au posibilitatea ca prin structura pe care o posedă să se poată complexa *"în substanţă"* (înainte de vopsire) şi apoi, datorită menţinerii solubilităţii în apă a

produselor complexate, aceştia să poată vopsi obişnuit bumbacul (coloranţi azoici substantivi cu complecşi preformaţi) [5].

În general, cuprarea coloranţilor o,o'-dihidroxiazoici şi a derivaţilor lor se realizeză prin tratarea pastei umede de colorant cu sulfat de cupru şi amoniac în scopul eliminării acidităţii şi uscare la 120ºC. Aplicarea pe ţesătură a coloranţilor precomplexaţi cu ionul cupric se face din flote neutre, vopsirile realizate având rezistenţe bune la lumină şi moderate la acţiunea acizilor minerali.

Dintre coloranţii direcţi cu complecşi metalici preformaţi se pot aminti: Roşu direct 83 (C.I. 29 225), Albastru direct 93 (C.I. 22 819), Albastru direct 10 (C.I. 24 340), structura celui din urmă fiind prezentată mai jos **(I.34)**



(I.34)

Albastru direct 10 (C.I. 24 340)

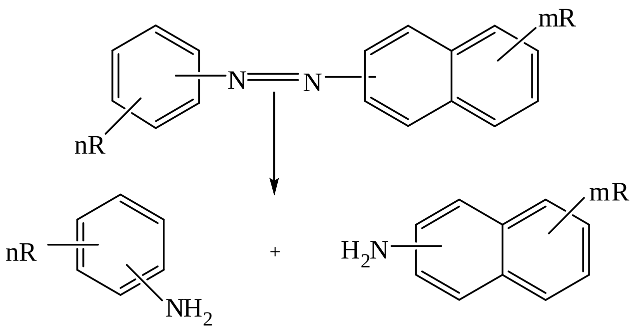
I.2. AMINE AROMATICE POTENŢALE ÎNLOCUITOARE ALE BENZIDINEI

Coloranţii azoici se constitue în una dintre cele mai vaste şi importante clase de coloranţi de sinteză, producţia acestora reprezentând de-a lungul timpului mai mult de 50% din întreaga producţie mondială de coloranţi în ansamblu. Aceşti compuşi acoperă întreaga gamă de culori şi nuanţe posibile, cu cele mai variate proprietăţi tinctoriale şi rezistenţe faţă de acţiunea agenţilor fizici şi chimici exteriori.

Practic, majoritatea coloranţilor azoici se obţin în urma reacţiei de cuplare a diazoderivaţilor aromatici cu diverse componente de cuplare (fenoli, amine aromatice, combinaţii cetonice enolizabile etc.).

Una din căile de degradare al coloranţilor azoici o reprezintă reducerea acestora şi punerea în libertate a aminelor aromatice corespunzătoare. Alte metode cunoscute sunt fotodegradarea [71,72] şi biodegradarea [73-75] (hidroxilare, hidroliză, oxidare). Numeroase studii de specialitate au arătat că în organismul animal unii coloranţi azoici se descompun prin scindarea uneia sau a mai multor grupe azo (sub acţiunea bacteriilor intestinale, azo reductazelor hepatice etc.) cu generarea aminelor aferente (schema **I.2**).

Toxicitatea coloranţilor azoici este asociată cu toxicitatea intermediarilor utilizaţi la obţinerea acestora. În acest sens organismele intenaţionale ***IARC*** *(Internaţional Agency of Research on Cancer)* şi ***ETAD*** *(Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing)* au publicat liste conţinând astfel de amine toxice. Ele sunt denumite amine ***MAK*** *(Maximale Arbeintsplatz Konzentration)* câteva fiind prezentate în tabelul **I.4**.[76].



Schema I.2 Reprezentarea schematică a descompunerii coloranţilor azoici

Se poate spune deci, că orice colorant care prin scindarea uneia sau a mai multor grupe azo poate genera una dintre aminele ca figurează pe aceste liste este supus unor resctricţii severe şi în cele din urmă retras din circuit.

Tabel 1.4. Lista aminelor MAK

Nr. crt	MAK	Nr. CAS
1	benzidina	92-87-5
2	4-clor-o-toluidină	95-69-2
3	2-naftilamina	91-59-8
4	2-amino-4-nitrotoluen	99-55-8
5	p-cloroanilina	106-47-8
6	2,4-diaminoanisol	615-05-4
7	4,4'-diaminodifenilmetan	101-77-9
8	4,4'-oxidianilina	101-80-4
9	2-metilanilina	95-53-4
10	3,3'-diclorbenzidina	91-94-1
11	3,3'-dimetilbenzidina	119-93-7
12	3,3'-dimetoxibenzidina	119-90-4
13	3,3'-dimetil-4,4'- diaminodifenil metan	838-88-0
14	4-amino-difenil	92-67-1
15	2,4,5-trimetilanilina	137-17-7

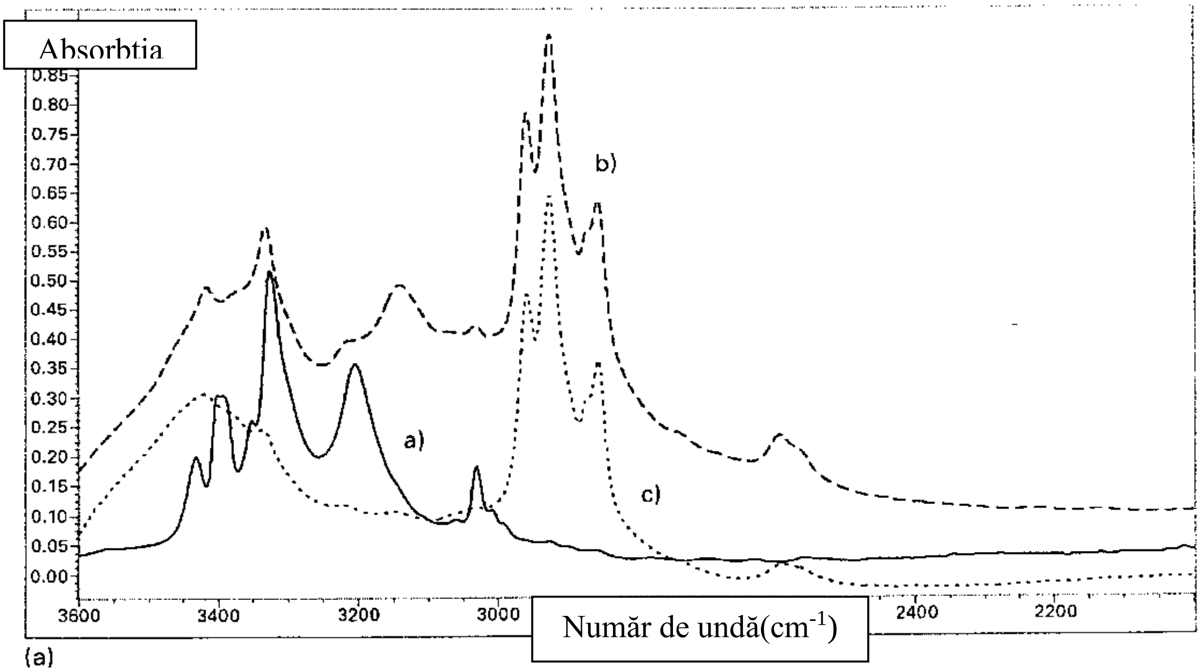
Câteva exemple de astfel de coloranţi direcţi sunt: Albastru direct 6 (C.I. 22 610), Roşu direct 2 (C.I. 23 500), Albastru direct 14 (C.I. 23 850), Violet direct 21 (C.I. 23 520), Oranj direct 7 (C.I. 23 380), Oranj direct 108 (C.I. 29 173), Brun direct 33 (C.I. 35 520), Negru direct 91 (C.I. 30 400), Albastru direct 53 (C.I. 23 860) etc.[77-78].

Aminele aromatice şi compuşii fenolici pot fi determinaţi în coloranţii comerciali în cantităţi foarte mici (ppm), prin cromatografia de lichide de înaltă performanţă cu detecţie în UV. Prin această metodă în colorantul Albastru direct 6 (C.I. 22 610) au fost identificate benzidina şi 4-amino-difenilul [79].

Cu ajutorul spectroscopiei IR (FT-IR) pot fi analizate o serie de amine ce rezultă prin scindarea reductivă a unor coloranţi azoici. Astfel, tratarea cu ditionit de sodiu în soluţie alcalină, a unor fire din bumbac vopsite în prealabil cu doi coloranţi direcţi diferiţi şi anume Negru direct 38 (C.I. 30 235) şi Brun direct 95 (C.I. 30 145) a condus la obţinerea unei singure amine ***MAK*** (benzidina) [76].

Prin urmare în figurile **I.1a.b.** este prezentat un studiu spectral comparativ al benzidinei din categoria aminelor ***MAK*** standard cu cel al benzidinei obţinute drept produs de

degradare al coloranţilor mai sus menţionaţi aplicaţi pe bumbac.



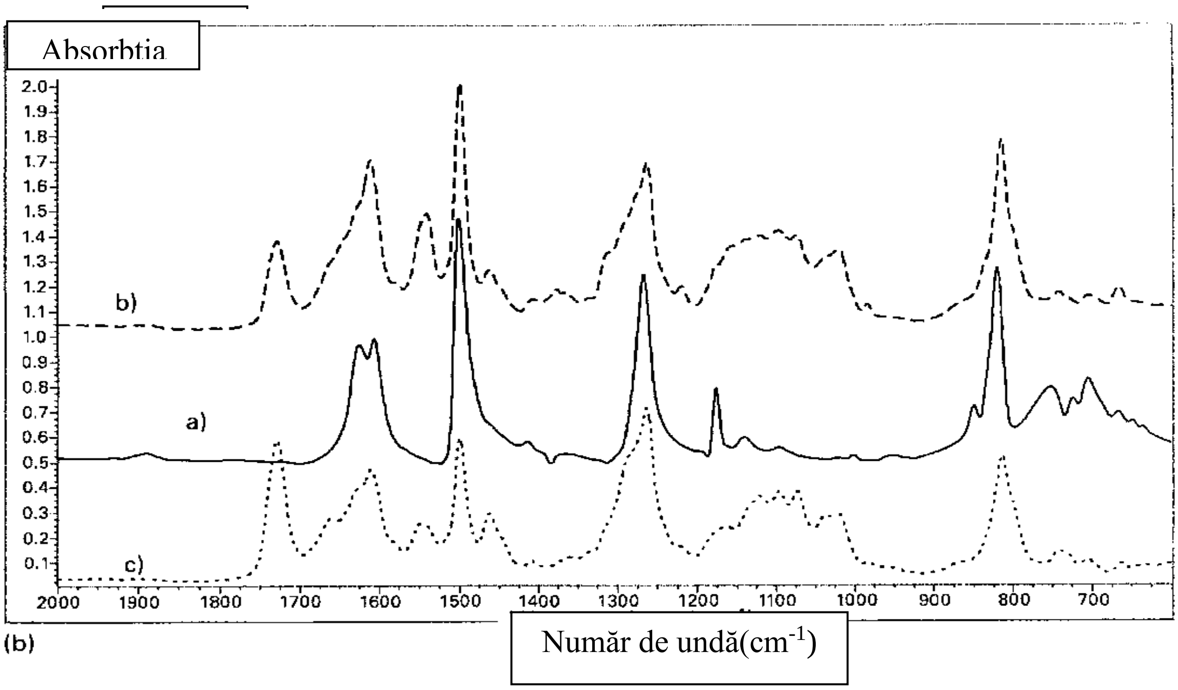


Fig I.1. a. b. *Spectrele IR comparative ale benzidinei standard a); benzidinei ca produs de reducere al colorantului Negru direct 38 aplicat pe bumbac b) benzidinei ca produs de reducere al colorantului Brun direct 35 aplicat pe bumbac c)* [76].

Rezultate comparative concludente se observă în domeniul 600-2000cm^{-1}

Agenţii cancerigeni se împart în două categorii: genotoxici şi epigenetici. Compuşii care interacţionează în mod direct sau indirect cu ***ADN***-ul (acidul dezoxiribonucleic) sunt în aproape toate cazurile agenţi mutageni. Ei sunt descrişi ca fiind genotoxici deoarece prezintă un potenţial de modificare a codului genetic. Modul de acţiune al agenţilor cancerigeni genotoxici la nivel molecular a fost deosebit de intens studiat [80], din această categorie făcând parte compuşii epoxidici, aziridinici, lactonici, chinoidici etc.

Mult mai puţine date cunoscute sunt însă cele referitoare la agenţii cancerigeni epigenetici deoarece această noţiune include toţi agenţii cancerigeni care nu sunt clasificaţi drept genotoxici. Exemple de astfel de compuşi sunt: ionii metalic (Ni, Cr, Co etc), imunosupresoarele, etc.

În general în urma interacţiunii diverşilor agenţi chimici din mediul înconjurător cu sistemul genetic animal sau cu cel uman sunt observabile trei tipuri de leziuni genetice: modificări ale ***ADN***-ului, modificări ale structurii cromozomiale şi separări neregulate ale cromozomilor în timpul diviziunii celulare.

Evaluarea *in vitro* a caracterului mutagen al agenţilor cancerigeni se efectuează cu ajutorul testelor bacteriologice. Cel mai cunoscut şi cel mai des aplicat îl reprezintă testul ***Ames*** ce utilizeză tulpini construite genetic aparţinând unei bacterii intestinale umane -*Salmonella typhimurum*- dependente de histidină (4 (5)-imidazolil-3-alanina) [80]. Prin acest test a fost pusă în evidenţă mutagenicitatea 4-aminodifenilului şi a benzidinei [81].

Experimentele *in vivo*, realizate pe rozătoare prin intermediul biotestelor conduc la obţinerea unor informaţii mai consistente.

Astfel efectul genotoxic al colorantului Roşu direct 2 (C.I. 23 500) aupra muridelor (specie aprţinând rozătoarelor) a fost investigat cu ajutorul unui biotest efectuat la nivelul celulelor măduvei spinării ale acestora [82]. Un studiu comparativ, cu ajutorul testelor efectuate pe bacterii (*Vibrio fischeri*), alge (*Selenastrum capricornutum*) şi protozoare (*Tetrahymena pyriformis*) au pus în evidenţă toxicitatea acută coloratului a Roşu direct 28 (C.I. 22 120) [83].

Pe plan mondial producţia de coloranţi derivaţi ai benzidinei a fost practic interzisă, datorită binecunoscutei sale toxicităţi [84,85].

Rezultatele eforturilor depuse în sensul aflării unor coloranţi alternativi pot fi împărţite în două mari grupe, prima care implică utilizarea unor omologi ai benzidinei cu o toxicitate mai redusă şi cea de a doua care constă în utilizarea unor compuşi diaminici dar care nu sunt însă omologi ai benzidinei.

În ambele situaţii menţionate pentru a constitui potenţiale înlocuitoare ale benzidinei, diaminele luate în discuţie ar trebui să satisfacă următoarele condiţii:

a. diaminele şi ca atare coloranţii derivaţi să nu prezinte caracter cancerigen

b. structura diaminelor să permită sărurilor de bis-diazoniu cuplarea cu două componente de cuplare diferite şi respectiv formarea de coloranţi asimetrici disazoici şi poliazoici. Această condiţie este necesară în scopul obţinerii de coloranţi cu nuanţe de: brun, verde, negru şi albastru-marin.

c. coloranţii disazoici şi poliazoici obţinuţi din astfel de diamine să deţină o crescută afinitate pentru fibrele celulozice.

d. structura diaminelor să asigure un sistem conjugat de duble legături de-a lungul moleculei de colorant; prin acest fapt fiind posibilă obţinerea unor game de culori similare cu cele ale coloranţilor benzidinici corespunzători [86].

În continuare vor fi prezentate câteva astfel de diamine, care sunt fie omologi ai benzidinei, fie compuşi cu structuri diferite dar care pot fi considerate deopotrivă intermediari potenţiali înlocuitori ale benzidinei.

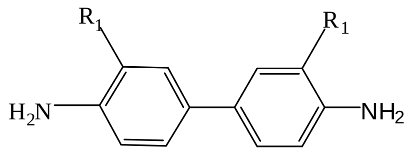
I.2.1. Congeneri ai benzidinei

Colorantul Negru direct 38 (C.I. 30 235) a fost unul dintre cei mai importanţi coloranţi direcţi comerciali utilizaţi în prima jumătate a secolului XX. Acest lucru s-a datorat nuanţei sale negre deosebite, preţului avantajos şi uşurinţei cu care este aplicat.

În ciuda avantajelor incontestabile pe care le prezintă acest colorant, producţia sa la nivel mondial a fost interzisă; datorită provenienţei sale benzidinice. Astfel se explică eforturile ulterioare ale chimiştilor de a sintetiza noi diamine potenţiale înlocuitoare ale benzidinei.

La începutul anilor '80 ***Shahin*** şi colaboratorii au ajuns la concluzia că, mutagenicitatea m-fenilendiaminei poate fi diminuată sau chiar eliminată prin introducerea în poziţia *orto* faţă de una din grupările aminice ale structurii sale de bază a unor substituenţi voluminoşi alchil sau alcoxi [87].

Ulterior studiile efectuate au făcut posibilă obţinerea unor alcoxi derivaţi necancerigeni ai benzidinei **(I.35)**

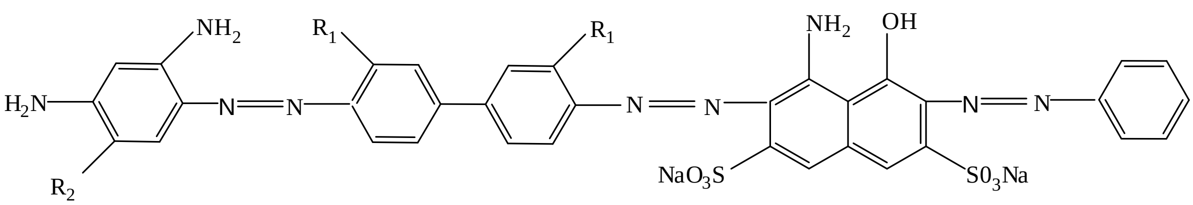


(I.35)

unde: R_1=OPr, OBu, OC_2H_4OH

Sinteza acestor congeneri benzidinici cuprinde doua etape şi anume: reducerea alcalină a nitroderivaţilor aferenţi urmată de transpoziţia benzidinică a produşilor rezultaţi [88].

În continuare urmând cunoscuta calea de sinteză a colorantului Direct Black 38 (C.I. 30 235) dar utilizând drept diazocomponente aceşti derivaţi *3,3′*-dialcoxibenzidinici în locul benzidinei şi respectiv drept componente de cuplare derivaţi 1-alcoxi-2,4-diaminobenzenici în locul m-fenilendiaminei, au fost sintetizaţi o serie 9 de coloranţi trisazoici de culoare neagră având structura **(I.36)** [89].



(I.36)

unde: R_1=OPr, OBu, OC_2H_4OH

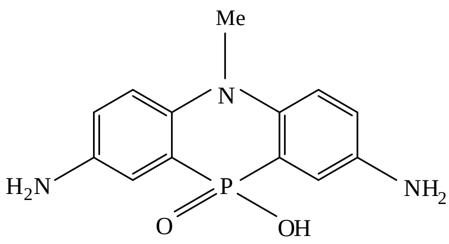
R_2=OPr, OBu, OC_2H_4OH

În urma aplicării prin vopsire pe suport textil (bumbac şi mătase), a coloranţilor menţionaţi mai sus, au fost determinate rezistenţele coloristice ale acestora şi au fost comparate cu cele ale colorantului comercial Negru direct 38 (C.I. 30 235). La o valoare a intensităţii tip de 5% atât valorile rezistenţelor umede cât şi cele ale rezistenţelor la lumină s-au dovedit a fi similare sau chiar superioare celor ale colorantului benzidinic amintit. În acelaşi timp coloranţii sintetizaţi au prezentat în general grade de epuizare reduse faţă de cele ale colorantului Negru direct 38 (C.I. 30 235), acest fapt datorându-se prezenţei substituenţilor voluminoşi în poziţiile *3, 3′* ale benzidinei, care scad solubilitatea în apă a coloranţilor.

Dintre potenţialii congeneri netoxici ai benzidinei pot fi amintiţi:*5,5′*-dipropoxibenzidina şi *2,2′*-dimetil-*5,5′*-dipropoxibenzidina [90,91].

I.2.2. Oxidul 2,8-diamino-5,10-dehidro-10-hidroxi-5-metil-fenofosfazinei

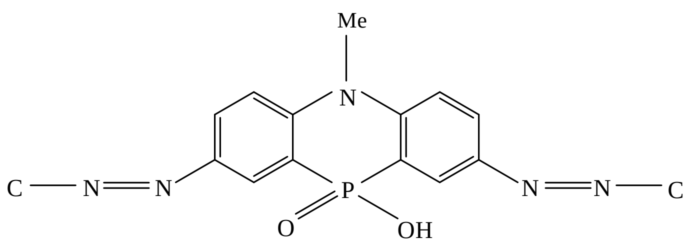
Ideea utilizării oxidului 2,8-diamino-5,10-dehidro-10-hidroxi-5-metil-fenofosfazinei **(I.37)** drept un posibil înlocuitor al benzidinei în sinteza coloranţilor direcţi a pornit de la caracterul toxic mai redus a cestuia precum şi de la potenţiala utilitate terapeutică a compuşilor săi înrudiţi.



(I.37)

Calea de sinteză a heterodiaminei aromatice cu structura de mai sus cuprinde mai multe etape. Difenilamina se încălzeşte mai întâi în prezenţă de PCl_3, după care se hidrolizează intermediarul astfel format. Fosfinoxidul obţinut se supune apoi pe rând tratării cu acid peracetic, alchilării cu iodură de metil, nitrării cu amestec sulfonitric şi în final unei hidrogenări catalitice (Pd/C), cu punerea în libertate a compusului dorit [92].

Un număr de 5 coloranţi direcţi disazoici simetrici cu formula generală **(I.38)** au fost sintetizaţi prin bis-diazotarea oxidului 2,8-diamino-5,10-dehidro-10-hidroxi-5-metil-fenofosfazinei urmată de cuplarea cu următoarele componente de cuplare: acid 2-amino-5-naftol-7-sulfonic *(acid I);* acid 1,8-dihidroxinaftalin-3,6,-disulfonic *(acid cromotropic),* acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic *(acid H);* acid 2-amino-8 naftol-6-sulfonic *(acid γ),* acid 1-naftol-4-sulfonic *(acid Nevile – Winther)* [92]. Se observă cu uşurinţă faptul că ultimii 3 coloranţi din această serie sunt analogi ai unor coloranţi benzidinici ca: Albastru direct 6 (C.I. 22 610), Negru direct 29 (C. I. 22 580) şi respectiv Violet direct 43 (C.I. 22 440).



(I.38)

unde: C = acid I ; acid cromotropic; acid H; acid γ; acid Nevile-Winther

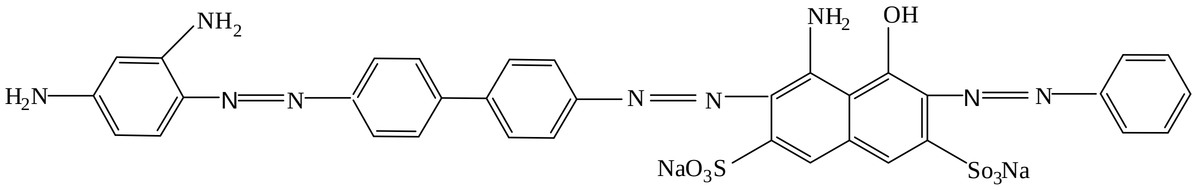
Rezistenţele coloristice ale tuturor compuşilor cu structura **(1.38)** au fost determinate după aplicarea acestora pe suport textil de natură celulozică (bumbac). Valori bune ale rezistenţelor umede (cuprinse în intervalul 3-4 pentru modificarea nuanţei) au fost înregistrate pentru toţi coloranţii.

În cazul analogului colorantului benzidinic Negru direct 29 (C.I. 22 580) valorile rezistenţelor umede, nesatisfăcătoare (cuprinse în intervalul 2-3 pentru cedarea pe bumbac) sunt compatibile

cu cele ale prototipului. Coloranţii sintetizaţi având drept componente de cuplare *acidul H*, şi *acidul γ*, analogi ai coloranţilor benzidinici Albastru direct 6 (C.I. 22 610) respectiv Negru direct 29 (C.I. 22 580) prezentând rezistenţe la lumină acceptabile, superioare însă acestora din urmă.

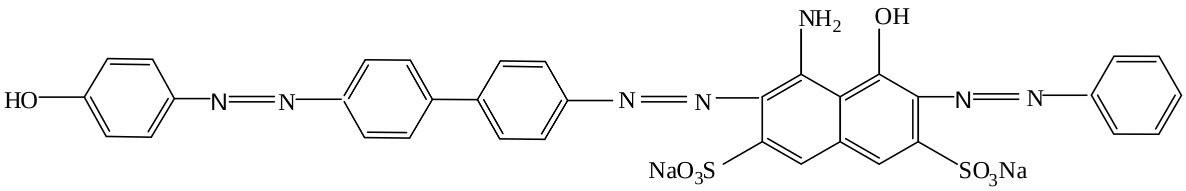
I.2.3. 4,4'-diaminodifenilsulfura

Alături de colorantul Negru direct 38 (C.I. 30 235) **(I. 39)** menţionat anterior, colorantul Verde direct 1 (C.I. 30 280) **(I.40)** se constituie şi el drept un reprezentant valoros din seria coloranţilor benzidinici.



(I.39)

Negru direct 38 C.I. (30 235)



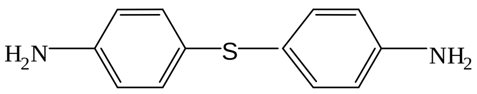
(I.40)

Verde direct 1 (C.I. 30 280)

Acest fapt se datorează proprietăţilor lor distincte cum ar fi: lipsa modificării nuanţei în prezenţa ionilor de cupru şi fier, substantivitate superioară concretizată prin putere tinctorială mărită, şi rezistenţe umede bune pe bumbac, mătase, piele, lână, hârtie etc. [93].

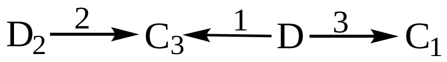
Încercările de sinteză a unor coloranţi netoxici alternativi celor menţionaţi mai sus au condus la utilizarea în locul benzidinei a 4,4'-diaminodifenilsulfurii **(I.41)** drept diazocomponentă centrală.

Componentele de cuplare folosite sunt menţionate în schema **I.3** [94].



(I.41)

Aplicând metoda convenţională conform schemei **I.3** au fost sintetizaţi o serie de 27 de coloranţi trisazoici [94].



Schema I.3. Schema de obţinere a coloranţilor trisazoici derivaţi de la 4,4'-diaminodifenilsulfura unde:

D = 4,4'-diaminodisulfura (diazocomponentă)

C_3= *acidul H* (componentă de cuplare cu două poziţii de cuplare)

C_1= m-fenilendiamina, acid 1,3-diamino-4-sulfonic, 2,4-diaminotoluen, fenol, rezorcină (componentă de cuplare)

D_2=anilina, p-nitroanilina, p-toluididna, acid sulfanilic (diazocomonentă)

Numărul mare de coloranţi obţinuţi se datorează atât diversităţii componentelor de cuplare, a diazocomponentelor cât şi a pH-ului (acid sau bazic) utilizat în reacţiile 1, 2, 3, a căror valoare este hotărâtoare în ceea ce priveşte poziţia de cuplare.

Coplanaritatea ridicată a coloranţilor de mai sus faţă de cea a celor benzidinici este consecinţa împiedicării sterice reduse a 4,4'-diaminodifenilsulfurii comparativ cu cea a benzidinei. Din acest motiv rezistenţele coloristice umede ale acestor coloranţi obţinute în urma vopsirii suportului textil din bumbac sunt în general superioare celor ale coloranţilor Negru direct 38 (C.I. 30 235) şi Verde direct 1 (C.I. 30 280).

În ceea ce privesc rezistenţele la lumină acestea au valori apropiate de cele ale coloranţilor benzidinici cu care aceştia au fost comparaţi.

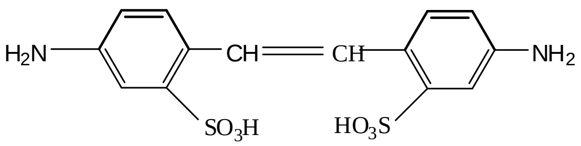
În continuare va fi prezentat pe scurt acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic care constitue de altfel intermediarul utilizat în lucrarea de faţă, în sinteza tuturor coloranţilor cu structură simetrică stilbendisazoică.

I.2.4. Acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic

Este cunoscut faptul că dacă în structura unei diamine aromatice, cele două resturi fenilaminice sunt legate prin intermediul unei grupări ce menţine coplanaritatea celor două

nuclee benzenice, atunci această diamină are şanse de a fi utilizată drept diazocomponentă în sinteza coloranţilor direcţi [86].

Acidul 4,4'–diaminostilben–2,2'–disulfonic **(I.42)** reprezintă o astfel de diamină accesibilă, cu rol de componentă de diazotare şi este utilizat ca atare în sinteza coloranţilor direcţi cu structură azo-stilbenică (vezi I.1.3) [95-97], ideea înlocuirii benzidinei cu acest precursor netoxic apărând însă mai târziu [98-103; 143, 144].



(I.42)

În urma oxidării pe calea clasică a acidului 4-nitrotoluen-2-sulfonic, în soluţie apoasă alcalină cu hipoclorit de sodiu rezultă sarea disodică a acidului 4,4'–dinitrostilben–2,2'–disulfonic, care mai departe prin reducere ***Béchamp***, se transformă în acidul 4,4'–diaminostilben – 2,2'-disulfonic [104].

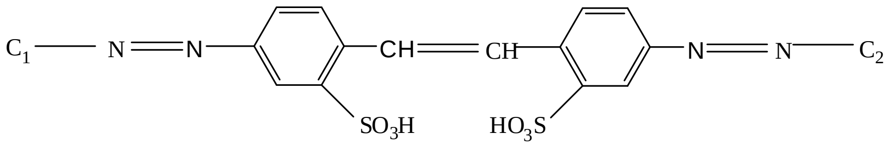
Reducerea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic poate fi condusă cu hidrogen sub presiune, în mediu apos în prezenţa catalizatorului ***Ni- Raney*** şi a diciandiamidei la o temperatură de 50-120ºC. Rezultatul adăugării acesteia din urmă este eliminarea hidrogenării nedorite a dublei legături olefinice [105].

Este cunoscut faptul că difenilcetena simetrică sau stilbenul apare sub forme izomere geometrice: izomerul *cis (izostilbenul)* şi izomerul *trans (stilbenul).* Acesta din urmă reprezintă forma stabilă, săracă în energie, neputându-se transforma în izostilben decât prin absorbţie de energie sub formă lumină ultravioletă. Un comportament asemănător este aşteptat şi din partea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic **(I.42)**.

Au fost obţinuţi 9 coloranţi direcţi disazoici simetrici şi asimetrici cu formula generală **(I.43)** prin bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic urmată de cuplarea cu diferiţi acizi naftalinsulfonici: acid 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfonic *(acid H);* acid 2-naftol-3,6-disulfonic *(acid R);* acid 1,8-dihidroxinaftalin-3,6,-disulfonic *(acid cromotropic),* acid 1-naftol-4 sulfonic *(acid Nevile Winther),* acid 1-naftilamino-4-sulfonic *(acid naftionic),* 2-amino-8 naftol-6-sulfonic *(acid γ),* acid 2-amino-5-naftol-7-sulfonic *(acid I),* acid salicilic [106].

Marea majoritate a coloranţilor mai sus menţionaţi sunt analogi ai celor derivaţi din benzidină şi anume: Albastru direct 6 (C.I. 22 610); Albastru direct 49 (C.I. 22 540); Violet

direct 43 (C.I. 22 440); Roşu direct 28 (C. I. 22 120); Albastru direct 2 (C.I. 22 590); Brun direct (C.I. 22 311).



(I.43)

Rezistenţele umede ale coloranţilor cu formula generală de mai sus determinate după aplicarea acestora pe bumbac s-au dovedit a fi uşor reduse în comparaţie cu cele ale derivaţilor benzidinici. Acest lucru se datorează prezenţei grupelor sulfonice hidrofile din diazocomponeta centrală. Nuanţele pe bumbac ale coloranţilor benzidinici sunt similare cu cele ale coloranţilor azo-stilbenici, valori uşor diminuate ale rezistenţelor la lumină fiind înregistrate pentru aceştia din urmă.

Literatura de specialitate pune la dispoziţie o diversitate de astfel de amine potenţiale înlocuitoare ale benzidinei în vastul domeniu al coloranţilor de sinteză.

Câteva vor fi amintite în continuare: 4,4'-diaminodifenilureea şi derivaţii sulfonici ai acesteia [86,107,108]; 5,5'-diamino-2,2'-bipiridina [109,110]; 4,4'-diaminodifenilsulfonamida [111]; 3-(4'-aminofenil)-7-aminochinolina [112]; diverse diamine ciclice (3,7-diaminocarbazol, 2,6-diaminocarbazol) [113] etc.

Cercetări recente au arătat posibilitatea înlocuirii coloranţilor benzidinici cu coloranţi cu strucură heterociclică. Astfel, pornind de la un rest al dioxidului 1,2,4-benzotiodiazinei au fost sintetizaţi atât coloranţi direcţi monoazoici cât şi disazoici. Obţinerea acestora prin ataşarea grupei azo de un lanţ alifatic, precum şi prezenţa în moleculele lor a grupelor solubilizante (resturi sulfonice sau sulfonamidice) oferă şansa degradării în produşi solubili, necancerigeni [114].

I.3 NOŢIUNI DE CULOARE

Culoarea este uşor de apreciat, ceva mai uşor de măsurat şi dificil de înţeles. Se cunoaşte faptul că ea nu este o proprietate intrinsecă a unui obiect ci este un fenomen subiectiv, fiind răspunsul creierului la stimularea ochiului de către lumină [115].

Culoarea este întotdeauna conectată cu lumina. Este un fenomen fizic, depinzând de proprietăţile optice ale unei substanţe şi de modul de iluminare, dar şi un fenomen fiziologic, depinzănd de ochiul observatorului şi de mintea umană. În concluzie culoarea unui obiect depinde de 3 factori: obiectul respectiv, ochiul observatorului şi sursa de lumină.

Combinarea a diferiţi stimuli de culoare (radiaţii monocromatice) este percepută de un observator ca o senzaţie specifică de culoare.

Când această senzaţie de culoare este cauzată de efectul simultan a diverşi stimuli de culoare, avem de a face cu o amestecare aditivă a culorilor (exemple: tipărirea multicoloră, televiziunea color etc.). În sistemul aditiv culorile primare sunt: roşu, verde şi albastru *(RGB).* Prin amestecarea lor se obţine lumina albă iar când se amestecă două culori primare aditive se obţin culori complementare [116].

Cănd perceperea culorilor este datorată schimbărilor în compoziţia spectrală a radiaţiilor, prin absorbţia unor domenii ale lungimii de undă, vorbim de amestecarea substractivă a culorilor (exemple: amestecarea vopselelor sau a soluţiilor de colorant, absorbţia selectivă a radiaţiilor la pigmenţi coloraţi etc.). Culorile primare în sistemul substractiv sunt cian, magenta şi galben *(CMY).* Când se îndepărtează toate culorile din lumina albă, ceea ce se obţine este negrul [116].

Sursele de lumină sunt corpuri care emit lumină prin natura lor. Surse comune de lumină sunt soarele, lumina incandescentă şi lumina fluorescentă. Graficul emisiei pentru spectrul vizual este numit curba de distibuţie relativă a energiei pentru acea sursă specifică. O sursă de lumină este o lumină ce există fizic şi la care distribuţia energiei spectrale poate fi măsurată. Un iluminant însă este o lumină care poate fi definită de o curbă de distibuţie a energiei spectrale ce poate fi descrisă matematic, dar care poate să nu existe fizic.

Cei mai importanţi şi uzuali iluminanţi recomandaţi de ***CIE*** (*Comission International de l'Eclairage)* sunt D65, A şi F2. Prin urmare, iluminantul standard ***CIE*** D65 reprezintă lumina zilei cu o temperatură a culorii de 6500K, iluminantul standard ***CIE*** A semnifică o sursă de lumină incandescentă cu o temperatură a culorii de 2856K iar luminantul standard ***CIE*** F2 reprezintă lumina unei surse fluorescente albe reci.

Temperatura culorii pentru oricare sursă de lumină este temperatura la care un corp negru încălzit poate produce lumina ce dă aceeaşi senzaţie de culoare ca şi aceea dată de sursa de

lumină cunoscut fiind faptul că un corp negru este un corp ideal care absoarbe toate radiaţiile ce cad pe el [117].

Reprezentarea curbelor de distibuţie relativă a energiei spectrale pentru iluminanţii mai sus menţionaţi sunt date în figura **I.2**.[117].

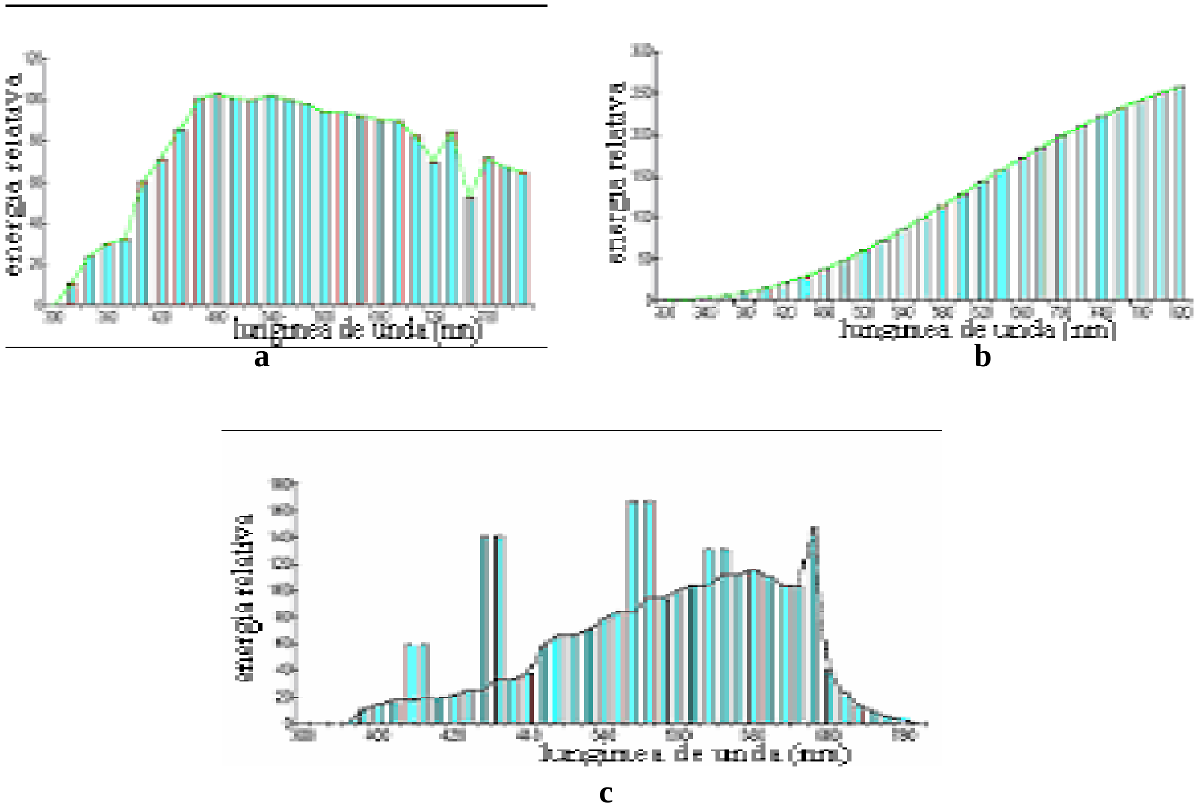


Fig I.2 *Curbele de distribuţie relativă a energiei spectrale a iluminantului a) D65 b) A c)F2*

Fără observator nu există culoare mecanismul perceperii culorii nefiind încă pe deplin înţeles. Teoria lui *Young* şi *Helmholtz* legată de acest mecanism este poate cea mai satisfăcătoare [116].

Ea recunoaşte faptul experimental că toate culorile pot fi duplicate de ochi printr-un amestec aditiv de 3 culori primare. Astfel, se presupune că ochiul uman posedă 3 tipuri de receptori care răspund la lumină la culorile roşu, verde şi albastru. Fotoreceptorii retinei sunt de două tipuri distincte: celulele cu bastonaşe şi cele cu conuri. Bastonaşele funcţionează sub condiţii de intensitate scăzută de iluminare şi dau vederea, scotopică, care este vedere în nuanţe de negru, alb şi gri. Conurile sunt receptori sensibili la culoare (culorile biologic fundamentale), funcţionează sub condiţii de intensitate înaltă a luminii şi dau vederea fotopică.

Pentru a determina senzitivitatea receptorilor umani, ***CIE*** a efectuat teste vizuale sistematice.

Bazat pe rezultatele obţinute s-a standardizat observatorul de 2º şi de 10º, reprezentând, un câmp de vedere mic şi respectiv mare. Când privim o probă, ochiul integrează pe o arie mare care corelează cel mai bine cu observatorul de 10º. Observatorul acesta este în acelaşi timp semnificativ mai sensibil la albastru decât observatorul de 2º.(fig.**I.3**)

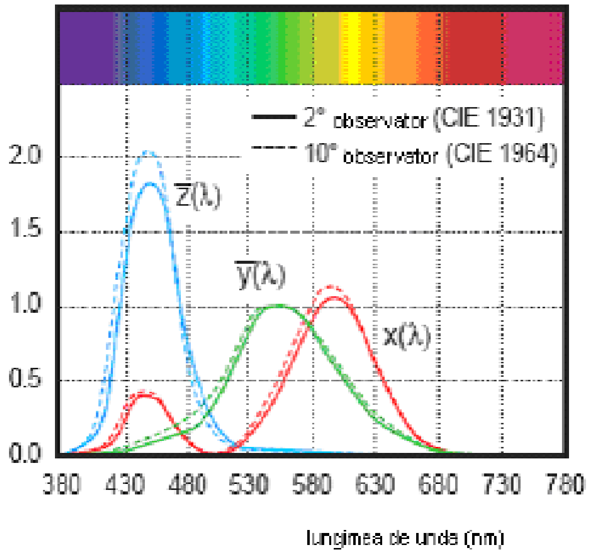


Fig I.3. *Curbele de distibuţie spectrală pentru observatorul standard* ***CIE***

Un obiect poate absorbi, reflecta, emite sau transmite lumina. Deoarece majoritatea corpurilor colorate sunt opace şi acoperă substratul pe care sunt aşezate, uzual este studiată reflexia şi nu transmisia [117].

Proprietăţile optice ale unui obiect sunt singura variabilă ce se doreşte a fi măsurată cu instrumentele de determinare a culorii. Instrumentele moderne măsoară cantitatea de lumină ce este reflectată de o probă colorată. Determinarea se face la fiecare lungime de undă şi este denumită dată spectrală. Este cunoscut faptul că un obiect negru nu reflectă lumina de a lungul întregului spectru în timp ce o probă albă ideală reflectă toată lumina.

În figura **I.4** sunt reprezentate curbele spectrale de reflexie tipice pentru probe colorate roşii, albastre şi verzi.

Caracteristicile pe baza cărora ochiul uman deosebeşte culorile sunt: *nuaţa* (hue); *saturaţia* (chroma) şi *luminozitatea* (brightness).

Cromaticitatea unei culori este definită de nuanţa şi saturaţia acesteia luate împreună.

Nuanţa este parametrul de culoare determinat de lungimea de undă dominantă din mulţimea lungimilor de undă care formează culoarea respectivă. Este definită de gradaţia unei culori în interiorul spectrului vizibil.

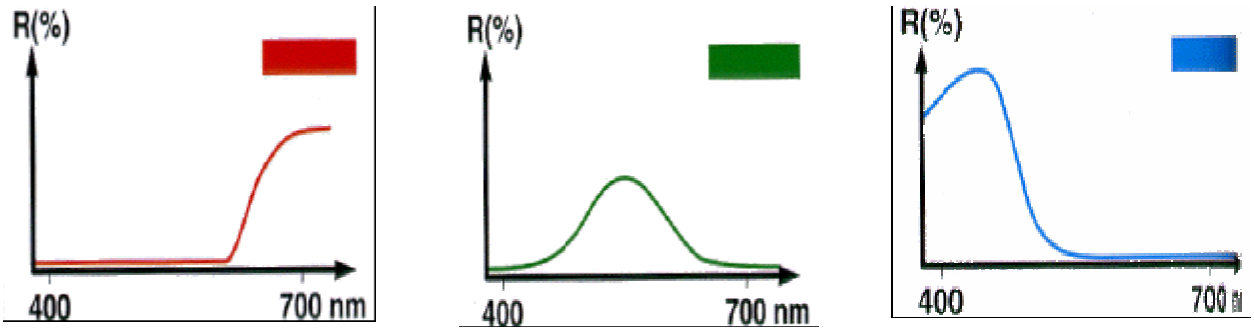


Fig I.4. *Curbele spectrale tipice pentru probe roşii, albastre şi verzi*

Saturaţia culorii este parametrul de culoare determinat de puritatea culorii, adică de lungimile de undă care se combină cu ungimea de undă dominantă ce defineşte nuanţa culorii. Strălucirea sau luminozitatea culorii este parametrul de culoare determinat de intensitatea undelor de lumină care o definesc. Mai multă lumină înseamnă unde de lumină de intensitate mai mare care determină culori mai intense sau mai strălucitoare [119].

Definirea numerică a culorilor este importantă în toate domeniile tehnologiei culorilor. Amestecul aditiv al luminii dintr-un singur set de trei surse reale (sistemul tricromatic *RGB*) poate reproduce doar o gama limitată de culori. Pentru a preveni această problemă, sistemul ***CIE*** de specificare a culorii utilizează un singur set de trei surse imaginare de lumină.

Aceste surse sunt imaginare în sensul că ele nu există din punct de vedere fizic, totuşi există un set de relaţii simple între cantităţile de surse imaginare şi ale celor trei surse reale necesare pentru a obţine o aceeaşi culoare (1). O culoare poate fi definită adecvat (exprimată numeric) prin intermediul a trei stimuli virtuali ***X, Y, Z*** (***X*** reprezintă o sursă imaginară roşie, ***Y*** reprezintă o sursă imaginară verde şi ***Z*** o sursă imaginară albastră), care sunt caracteristici pentru culoare şi identici cu fracţiile a trei surse de lumină primare [116].

$$R = 0,49000\ X + 0,17697\ Y + 0,00000\ Z$$
$$G = 0,31000\ X + 0,81240\ Y + 0,01000\ Z$$
$$B = 0,20000\ X + 0,01063\ Y + 0,99000\ Z$$
$$X = 2,36460\ R - 0,51515\ G + 0,00520\ B$$
$$Y = -0,89653\ R + 1,42640\ G - 0,01441\ B$$
$$Z = -0,46807\ R + 0,08875\ G + 1,00921\ B \qquad (1)$$

Măsurarea culorii constă efectiv în determinarea valorilor ***X, Y, Z.*** ţinându-se cont de cei 3 factori de care depinde specificarea culorii şi care au fost prezentaţi mai sus.

Valorile celor trei stimuli pentru o lungime de undă dată sunt proporţionale cu funcţiile de distribuţie spectrale, corespunzătoare, cu intensitatea S_λ a radiaţiei incidente şi cu factorul de reflexie R_λ al culorii, astfel că ei pot fi calculaţi prin însumarea sau integrarea acestor produse în spectrul vizibil, de la 380-760nm (2)

$$X=\int R_\lambda S_\lambda x_\lambda d_\lambda$$
$$Y=\int R_\lambda S_\lambda y_\lambda d_\lambda \qquad (2)$$
$$Z=\int R_\lambda S_\lambda z_\lambda d_\lambda$$

Valorile obţinute sunt măsuri ale excitaţiei pe care o culoare specifică o produce în centrii activi ai ochiului uman iar utilizarea lor face posibilă reprezentarea oricărei culori printr-un punct într-un sistem de coordonate ***X, Y, Z.***

Reprezentarea culorilor a recurs la diferite modele şi diagrame încă din secolul al-16-lea Câteva din aceste modele sunt: *Della Porta* (1593); *Goethe* (1793); *Maxwell* (1857); *Ostwald* (1917); *Härd* (1968); *Colorcube* (1998). Modelele de grupare a culorilor se pot clasifica în două familii: reprezentări plane (cercul culorilor etc.) şi spaţiale (reprezentarea ***CIE*** etc.) [116].

Sistemul ***CIE-XZY*** prezintă un mare dezavantaj, fiind nepotrivit pentru determinarea diferenţei de culoare *(ΔE)*. În acest scop s-au făcut eforturi considerabile în căutarea unui spaţiu color uniform în interiorul căruia culorile sunt aranjate tridimensional astfel încât distanţa între pozitia a două probe, va fi proporţională cu diferenţa de culoare percepută.

S-au făcut numeroase încercări pentru a deriva ecuaţii care transformă valorile coordonatelor tricromatice în trei parametrii care reprezintă coordonatele într-un spaţiu de culoare uniform. Exemple de astfel de spaţii uniforme de culoare sunt: sistemul *Munsell,* sistemul *Ostwald,* sistemul *DIN*, sistemul *NCS* etc.[120-122].

Spaţiul color uniform ***CIELAB 1976*** *(CIE* $L^*a^*b^*$*1976*) reprezintă o transformare matematică a sistemului ***CIE 1931***. Coordonatele culorilor L^*, a^*, b^* sunt calculate după cum urmează:

a. este selectată o sursă de lumină

b. este selectat un observator (2º sau 10º)

c. se determină curbele de reflexie ale obiectului colorat

d. valorile tricromatice (***X, Y, Z***) sunt calculate din date de tip lumină-obiect-observator conform relaţiilor (2)

e. valorile L^*, a^*, b^* sunt calculate din datele ***X, Y, Z*** utilizând ecuaţiile ***CIE 1976*** (3)

L* = 116 (Y/Yn)1/3 - 16 dacă Y/Yn > 0,008856 şi

$L^* = 903{,}3\ (Y/Yn)$ dacă $Y/Yn \le 0{,}008856$
$a^* = 500\ [\ f(X/Xn) - f(Y/Yn)\ ]$
$b^* = 200\ [\ f(Y/Yn) - f(Z/Zn)\ ]$
unde: $f(X/Xn) = (X/Xn)1/3$ dacă $X/Xn > 0{,}008856$

$f(X/Xn) = 7{,}787(X/Xn) + 16/116$ dacă $X/Xn < 0{,}008856$

$f(Y/Yn) = (Y/Yn)1/3$ dacă $Y/Yn > 0{,}008856$

$f(Y/Yn) = 7{,}787(Y/Yn) + 16/116$ dacă $Y/Yn < 0{,}008856$

$f(Z/Zn) = (Z/Zn)1/3$ dacă $Z/Zn > 0{,}008856$

$f(Z/Zn) = 7{,}787(Z/Zn) + 16/116$ dacă $Z/Zn < 0{,}008856$
unde Xn, Yn şi Zn sunt valorile celor trei stimuli ai iluminantului utilizat [116]. (3)

Sistemul ***CIELAB*** [118, 119, 123, 124] constă din două axe a^* şi b^* care sunt perpendiculare şi reprezintă tonalitatea culorilor (figura **I.5**). A treia axă este luminozitatea L^*care este perpendiculară pe planul a^*b^*. L^* ia valori între 0 pentru negrul perfect şi 100 pentru albul perfect. a* reprezintă calitatea de roşu/verde a culorii (valorile pozitive semnifică roşu, iar cele negative verde), iar b* reprezintă calitatea de galben/albastru a culorii (valorile pozitive semnifică galben iar cele negative albastru) [116].

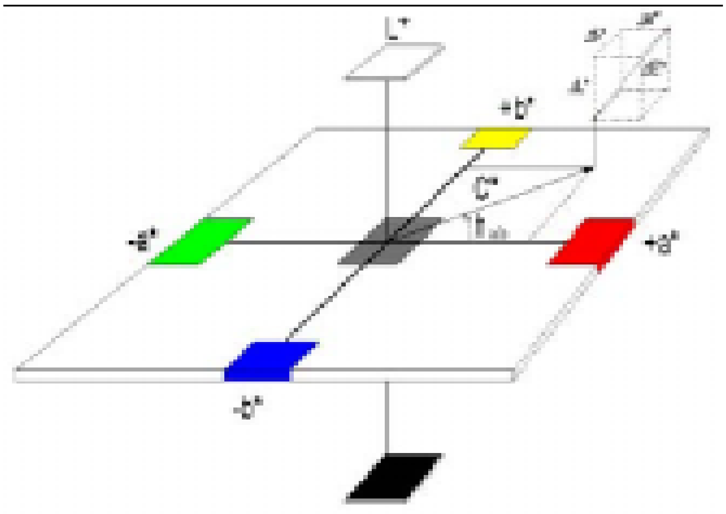


Fig. I.5 *Spaţiul culorilor* ***CIELAB***

În interiorul acestui sistem, orice culoare poate fi specificată prin coordonatele $L,^*$ a^* şi b^* În acest caz axele sunt împărţite astfel încât o diferenţă abia perceptibilă de culoare, este reprezentată de o distanţă de o unitate. Alternativ se mai utilizează şi coordonatele cilindrice L*, C* şi hº deoarece în acest caz, conceptul tonalităţii şi al saturaţiei este în acord cu experienţa vizuală. C* (de la chroma) reprezintă intensitatea sau saturaţia culorii (4) în timp ce unghiul hº (de la hue) este un alt mod de a exprima tonalitatea (5) [125-126].

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{½} \qquad (4)$$

$$h^o = \tan^{-1}(b^*/a^*) \qquad (5)$$

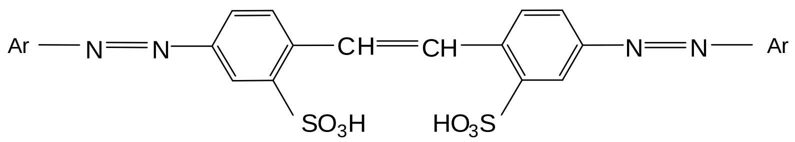
$$\Delta Eab^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2} \qquad (6)$$

S-a depus o muncă considerabilă de-a lungul timpului pentru determinarea diferenţei de culoare [127, 129]. Cele mai utilizate ecuaţii sunt ***CIELAB*** şi ***CIELUV*** recomandate de ***CIE*** în 1976, sistemul ***CIELAB*** (6) fiind însă sistemul utilizat în cele mai variate domenii [130-136]. Au fost obţinute multe alte ecuaţii optimizate în acest sens (diferenţa de culoare McLaren, McDonald, CMC, CIE 94, CIE 2000 etc.)

Diferenţa de culoare ***CMC*** (*The Colour Measurement Committee of the Society of Dyers and Colourists in Great Britain*) a fost propusă de ***Clarke*** şi colaboratorii în 1984. ***CMC*** nu este un spaţiu color ci un sistem de toleranţe. Aceasta reprezintă de fapt o transformare a diferenţei de culoare ***CIE*** L^* C^* h^o şi s-a dovedit a fi utilă la acceptarea comercială a produselor colorate [137]. Un avantaj important al ***CMC*** este că odată ce o toleranţă a fost implementată cu succes pentru un produs, aceeaşi toleranţă se poate aplica pentru alte culori sub condiţii comerciale similare.

II. CONTRIBUŢII PROPRII

În prima parte a lucrărilor experimentale s-a realizat sinteza a două serii noi de coloranţi direcţi simetrici cu structură stilbendisazoică şi formula generală de mai jos **(II.1)** obţinuţi prin reacţia de cuplare a sării de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cu combinaţii cetonice enolizabile **(I-VI),** *(prima serie),* respectiv cu hidroxiderivaţi aromatici **(VII-XX)** *(cea de doua serie).*



(II.1)

Componentele de cuplare **(Ar)** au fost: acetoacetanilida, acetoacet-2,4-dimetilanilidă, acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilidă, acetoacet-2-cloranilidă, acetoacet-2-metilanilidă, 5-acetoacetilaminobenzoimidazol-2-onă pentru prima serie de coloranţi **(I-VI)** (vezi schema **II.3**), respectiv acidul salicilic, amidele N-substituite ale acidului salicilic (obţinute în urma condensării acidului salicilic cu anilina, *o*-cloroanilina, *m*-cloroanilina, *p*-cloroanilina, *o*-bromoanilina, *m*-bromoanilina, *p*-bromoanilina, 3-amino-1-H-1,2,4-triazol, 2-aminobenztiazol)**,** salicilamida, rezorcina, acidul 2-hidroxi-3-naftoic şi acidul 1-hidroxi-2-naftoic pentru cea de a doua serie de coloranţi **(VII-XX)** (vezi schema **II.5**).

Una dintre căile de obţinere a coloranţilor azoici, este diazotarea unei amine aromatice primare şi cuplarea diazoderivaţilor aromatici, obţinuţi cu diverse componente de cuplare. Acestea din urmă pot fi hidroxiderivaţi aromatici (fenoli, naftoli), amine şi combinaţii cetonice enolizabile. În urma reacţiei rezultă coloranţi hidroxiazoici sau aminoazoici. Drept componente de cuplare mai pot funcţiona în unele cazuri hidrocarburi nesaturate, piroli, indoli etc.

Prima etapă în realizarea sintezei de coloranţi azoici în general şi deci şi a coloranţilor a căror structură a fost menţionată anterior este reacţia de diazotare.

Diazotarea este procesul de transformare a unei grupe amine aromatice primare (doar în unele cazuri alifatice) în sare de diazoniu:

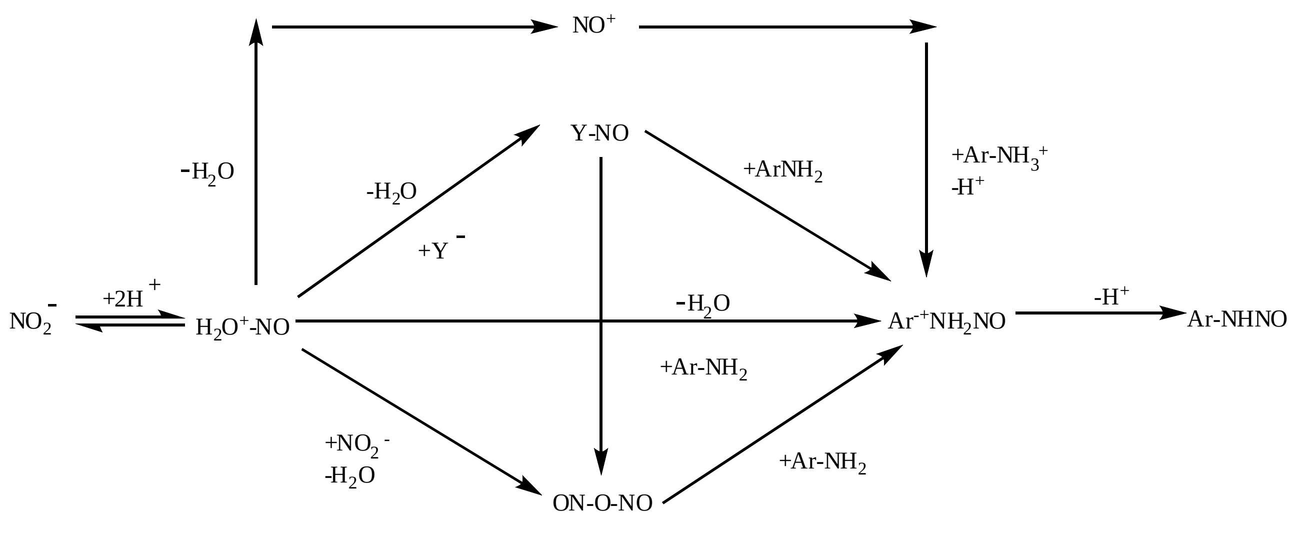
$$ArNH_2 \rightarrow Ar\text{-}N^+\equiv N$$

De obicei la reacţia de diazotare efectuată în mediu apos, se folosesc acizi minerali tari (clorhidric, bromhidric, sulfuric, azotic, fosforic), iar cei organici (acetic, formic) doar în cazuri speciale. Cel mai utilizat agent de diazotare este azotitul de sodiu, din care se formează acidul azotos chiar în mediul de reacţie [4].

Aminele aromatice sunt reactivi nucleofili relativ energici, chiar dacă bazicitatea acestora este redusă. Pe de altă parte, acidul azotos, chiar dacă este un agent electrofil slab, generează cu uşurinţă în medii chiar slab acide (de exemplu acid acetic) electrofili energici, capabili sa reacţioneze cu aminele.

Studiile efectuate în acest domeniu au condus la concluzia că diazotarea aminelor aromatice implică în prealabil N-nitrozarea aminei, aceasta fiind etapa lentă, determinantă de viteză. Nitrozamina primară astfel formată, trece rapid prin izomerizare în diazoacid, care în mediu acid se transformă repede în ion de diazoniu.

Măsurătorile cinetice, efectuate în diferite condiţii de reacţie, au demonstrat că acidul azotos nu reacţionează ca atare ci se transformă printr o reacţie de preechilibru într-o *"formă activă"* (schema **II.1.**) [138].



Schema II.1. Schema de obţinere a *"formei active"* necesară N-nitrozării aminei

Formarea agentului de diazotare începe cu protonarea acidului azotos.

La diazotarea în soluţie apoasă puternic acidă acidul conjugat al acidului azotos elimină apă conducând la ionul nitrozoniu (NO^+) puternic reactiv.

În soluţie apoasă slab acidă, înainte de nitrozarea aminei acidul conjugat al acidului azotos (H_2O^+NO) este mai întâi convertit într-un nitrozoderivat (Y-NO), Y reprezentând de fapt contraionul acidului mineral utilizat. Prin urmare la diazotare în soluţie diluată de HCl sau Br agentul de nitrozare este clorura respectiv bromura de nitrozil. Această transformare în nitrozoderivat nu are loc în soluţie diluată de $HClO_4$ sau H_2SO_4, deoarece atât ionul perclorat cât şi cel hidrogensulfat nu sunt agenţi nucleofili suficient de puternici. În acest caz *"forma activă"*, este anhidrida azotoasă ($O(NO)_2$) care rezultă în urma reacţiei acidului conjugat al acidului azotos cu un alt ion nitrit.

Studii efectuate de ***Ridd*** şi colaboratorii au arătat faptul că în condiţii acide mai puternice (sol.de $HClO_4$ respectiv H_2SO_4 cu conc. cuprinse între 1-65%) etapa determinantă de viteză este reacţia de nitrozare a ionului de amoniu a aminei urmată de deprotonarea corespunzătoare.

Conform măsurătorilor cinetice realizate de ***Rys*** (1996), prin rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN) este mai probabil, chiar şi în aceste condiţii ca reacţia să decurgă prin atacul electrofil al agentului de nitrozare (NO^+) asupra, bazei libere a aminei şi nu asupra ionului de amoniu, în acest caz etapa determinantă de viteză fiind deprotonarea şi nu nitrozarea .

Factorii ce influenţează reacţia de diazotare sunt: solventul, acidul, cantitatea de nitrit, temperatura, lumina şi substituenţii existenţi în nucleul aromatic al aminei,

Diazotarea se mai poate realiza şi în mediu de solvent organic, atunci când se urmăreşte izolarea sărurilor de diazoniu în stare uscată. Preferinţa pentru acest procedeu poate fi determinată şi de faptul că solventul de diazotare este comun cu cel în care se realizează faza următoare de cuplare (N, N'-dimetilformamida) sau de înlocuire reductivă a grupei diazo (alcool) [4].

Respectarea regimului de temperatură este de o deosebită importanţă în ceea ce priveşte viteza de reacţie, stabilitatea sării de diazoniu formate, solubilitatea şi stabilitatea acidului azotos etc. Majoritatea diazotărilor se efectuează la temperaturi situate în jurul valorii de 0ºC.

În funcţie de natura aminei supuse diazotării, se poate aplica atât metoda directă, cât şi metoda indirectă de diazotare [5].

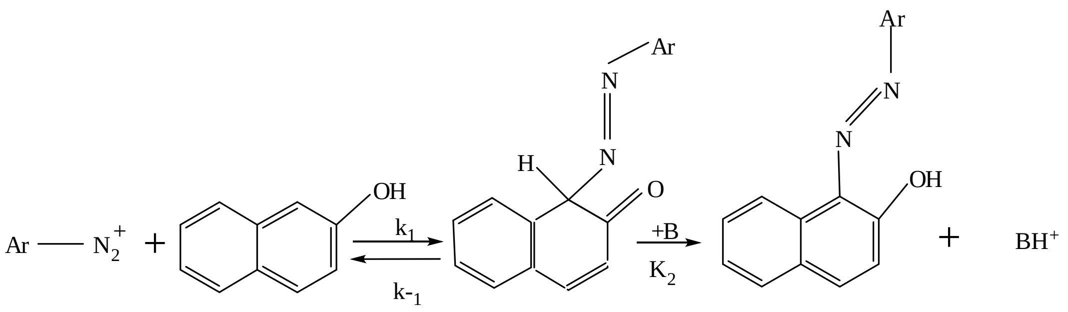
Azocuplarea este reacţia dintre un diazoderivat aromatic (diazocomponentă) şi o componentă de cuplare (azocomponentă), având drept rezultat formarea unui azoderivat.

Conform accepţiunii generale reacţia de cuplare presupune atacul ionului de diazoniu printr-o substituţie electrofilă aromatică la un substrat nucleofil numit componentă de cuplare.

Deoarece ionii de diazoniu sunt electrofili slabi, doar componentele aromatice cu substituenţi donori de electroni (OH, NH_2, NHR etc.) ce accentuează nucleofilicitatea, pot fi componente de cuplare.

Practic, reacţia constă în substituţia unui proton de la atomul de carbon reactiv al componentei de cuplare cu o grupare arilazo, mecanismul fiind identic cu cel al majorităţii substituţiilor aromatice electrofile (schema **II.2**) [138].

În prima etapă (de obicei lentă, determinantă de viteză) reactantul formează o legătură covalentă cu carbonul din centrul rectiv al substratului (complex σ). În cea de a doua etapă are loc transferul protonului către o bază prezentă în sistem (*cataliză bazică generală şi respectiv specifică*). Mecanismul a fost postulat de ***Ingold*** în 1920 şi a fost coroborat cu investigaţiile cinetice (***Zollinger***) pe o serie de acizi naftol-sulfonici.



Schema II.2. Schema mecanismului general de cuplare

În cazul hidroxiderivaţilor aromatici, datorită conjugării electronilor neparticipanţi *(p)* de la atomul de oxigen (grupa hidroxi) cu sistemul de electroni π ai nucleului aromatic, densitatea de electroni la atomii de carbon din poziţiile *orto* şi *para* faţă de gruparea funcţională este mărită, ceea ce favorizează atacul ionului de diazoniu (agentul electrofil) în aceste poziţii, cu eliminarea ulterioară a protonului, în acest fel având loc cuplarea azoică. Prin urmare, forma reactivă caracteristică hidroxiderivaţilor aromatici în reacţia de cuplare azoică este cea anionică.

În cazul aminoderivaţilor aromatici, azocuplarea are loc în soluţii mai mult sau mai puţin acide, în care amina liberă se află în echilibru cu forma ei protonată. Sarea de amoniu nu poate să cupleze, deoarece electronii neparticipanţi *(p)* ai azotului sunt blocaţi prin protonare, nefiind disponibili unui atac electrofil din partea ionului de diazoniu. În acelaşi timp, grupa cuaternară exercită un efect puternic, dezactivant *(-I)* asupra nucleului aromatic micşorând densitatea de electroni la atomii de carbon ai acestuia, ceea ce exclude şi posibilitatea cuplării la nucleu. În consecinţă, aminele aromatice în forma lor liberă sunt cele care cuplează [5].

Enolii sunt de asemenea agenţi nucleofili utilizaţi în reacţia de cuplare. În acest caz, specia rectivă nu este enolul neutru ci baza lui conjugată care reprezintă de fapt un hibrid între ionul enolat şi cetona α-deprotonată [138].

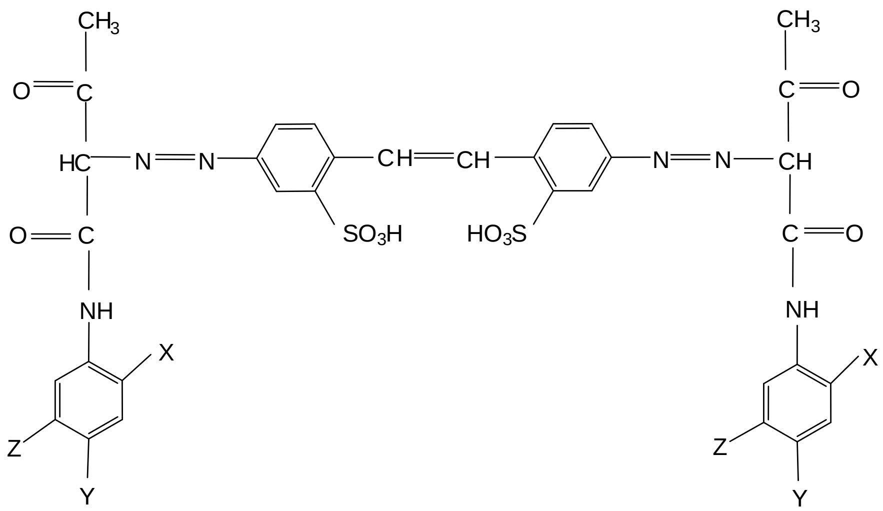
În funcţie de natura componentei de diazotare cât şi de cea a componentei de cuplare, mai exact de preechilibrele acestora în raport cu mediul de recţie, pentru fiecare caz în parte de cuplare azoică, există un pH optim la care aceasta are o viteză maximă şi un randament convenabil în produs util. Astfel valorile optime ale pH-ului sunt cuprinse între 4-9 pentru amine aromatice, 7-9 pentru enoli şi respectiv în jur de 9 pentru hidroxiderivaţi aromatici utilizati drept componente de cuplare. Există situaţii în care valoarea pH-ului influenţează poziţia de cuplare în substrat (acizii aminonaftolsulfonici)

Odată cu creşterea temperaturii, creşte viteza reacţiei de cuplare dar în acelaşi timp creşte şi viteza reacţiei de descompunere a diazoderivatului. Din acest motiv, procesul de cuplare se efectuează la temperaturi scăzute (15ºC în mediu alcalin şi sub 10ºC în mediu acid).

II.1. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI AVÂND DREPT COMPONENTE DE CUPLARE COMBINAŢII CETONICE ENOLIZABILE

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Încercările experimentale pentru obţinerea a *6 noi* coloranţi direcţi simetrici azo-stilbenici **(I-VI)** cu structura prezentată în schema **II.3** au urmărit stabilirea parametrilor de reacţie pentru: diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic, condiţionarea diferitelor componente de cuplare, precum şi desfăşurarea diferitelor reacţii de cuplare.

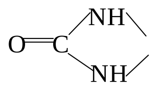


BUPT

I:(X=Y=Z=H) **IV**:(X=Cl;Y=Z=H)

II:(X=Y=CH_3; Z=H) **V**:(X=CH_3; Y=Z=H)

III:(X=Y=OCH_3; Z=Cl) **VI**:(X=H;Y=Z=



Schema II.3 Structura generală a coloranţilor direcţi simetrici azo-stilbenici **(I-VI)**

În cadrul încercărilor experimentale efectuate în scopul obţinerii coloranţilor azo-stilbenici cu structura de mai sus, au fost variaţi o serie de parametri ce influenţează desfăşurarea reacţiilor de sinteză ale acestora.

În ceea ce priveşte reacţia de diazotare, a fost aplicată metoda de diazotare indirectă sau inversă pentru toţi coloranţii **(I-VI)**.

Prin urmare, bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic care reprezintă o diamină cu solubilitate scăzută în soluţii apoase acide a fost efectuată prin introducerea într-un timp scurt (10 minute) a amestecului de soluţie apoasă de amină şi nitrit în soluţie apoasă de acid clorhidric.

Utilizarea carbonatului de sodiu anhidru la solubilizarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic în apă, contribuie la evitarea transformării sării de diazoniu în anti-diazotaţii corespunzători. Reacţia de diazotare a fost condusă la temperatură scăzută (0-5ºC).

Stabilitatea sării de diazoniu este asigurată atât de folosirea unui exces de acid clorhidric cât şi a unuia de azotit de sodiu, evitându-se astfel o posibilă reacţie de autocuplare (între sarea de diazoniu deja formată şi diamina rămasă nereacţionată). Suspensia rezultată a fost menţinută sub agitare pentru definitivarea reacţiei timp de 1 oră.

Înlăturarea excesului de acid azotos a fost efectuată cu acid sulfamic. Alegerea acestuia în locul ureei prezintă avantajul lipsei reacţiilor secundare şi distrugerii excesului mai sus menţionat într-un interval de timp scurt, fapt ce contribuie la creşterea stabilităţii sării de diazoniu.

Introducerea acidului acetic în componenta de diazotare are drept scop trecerea blândă de la un pH foarte acid caracteristic diazotării, la unul mai puţin acid, necesar etapei următoare şi anume cea de cuplare.

În ceea ce priveşte reacţia de cuplare au fost variaţi următorii parametri:

- *temperatura în etapa de cuplare*
- *pH-ul masei de reacţie în etapa de cuplare*

Acetoacetanilidele substituite la nucleul aromatic (acetoacetanilida; acetoacet-2,4-dimetilanilida; acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilida; acetoacet-2-cloranilida; acetoacet-2-metilanilida; 5-acetoacetilaminobenzoimidazol-2-ona) utilizate în sinteza coloranţilor azo-stilbenici **(I-VI)** fac parte din categoria compuşilor care posedă în moleculă o grupare metilenică *"activă"* situată în catenă alifatică deschisă. Datorită posibilităţii de tautomerie ceto $\rightleftharpoons$ enolică aceste combinaţii cuplează cu sărurile de diazoniu în mediu slab alcalin la grupa metilenică *"activă"*.

Pentru reglarea pH-ului la cuplare se introduce acid acetic peste componenta de diazotare, suficient pentru a forma cuplul acid acetic ⁄acetat de sodiu la adăugarea soluţiei de componentă de cuplare alcalină şi pentru a stabiliza pH-ul la o valoare 5-6, necesar pentru desfăşurarea reacţiei de cuplare în bune condiţii.

În ceea ce priveşte ordinea de adăugare a reactanţilor se preferă ca soluţia alcalină de cuplantă să se adauge peste suspensia de sare de diazoniu, prin aceasta evitându-se conducerea reacţiei în mediu alcalin care influenţează negativ stabilitatea diazotantei, în condiţiile în care componentele de cuplare permit desfăşurarea recţiei la pH-ul mai sus menţionat.

Temperatura de cuplare nu trebuie să depăşească valoarea de 10ºC. După adăugarea cuplantei masa de reacţie este menţinută sub agitare în medie timp de 2 ore. În cazul colorantului **(VI)**, a fost necesar un timp de reacţie mai lung, datorită împiedicării sterice provocate de heterociclul din structura componentei de cuplare (5-acetoacetilaminobenzoimidazol-2-ona).

În cazul tuturor componentelor de cuplare, utilizarea unui exces de 3% faţă de componenta de diazotare a fost găsit optim.

Coloranţii au fost separaţi din masa de reacţie prin filtrare la vid.

Condiţiile optime de cuplare stabilite pentru fiecare colorant azo-stilbenic **(I-VI)** în parte sunt prezentate sinoptic în tabelul **II.1**.

Tabel II.1. Condiţiile de cuplare pentru obţinerea coloranţilor azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	Temp. de cuplare (ºC)	pH	Timp de reacţie (ore)	Randament (%)
I	10±1	5	2,5	85
II	8±1	5,5	2,5	83
III	10±1	5,5-6	2,5	81
IV	9±1	5	2,5	87
V	8±1	5,5	2,5	86
VI	10±1	5,5-6	3	90

Controlul purităţii compuşilor sintetizaţi şi controlul pe parcursul sintezei s-a efectuat prin cromatografie pe strat subţire. S-au făcut mai multe încercări utilizând drept fază staţionară: celuloză (plăci de sticlă, cu liant), silicagel G60 (folie de plastic Merck), celuloză MN300 (folie de plastic fără liant) şi drept fază mobilă amestec: alcool n-butilic:piridină:apă; alcool n-butilic; acetonă:apă:NH_4OH25% ;alcool n-propilic:alcool n-butilic:acetat de etil: apă; în diferite rapoarte volumetrice. Metoda de separare optimă pentru coloranţii **(I-VI)** este cea unidimensională ascendentă pe folii de aluminiu având ca fază staţionară oxid de aluminiu 60 (Merck) şi ca fază mobilă amestecul alcool etilic:NH_3 25% în raport 10:1 (v/v). Solubilizarea probelor s-a făcut în alcool etilic.

Coloranţii **(I-VI)** nepurificaţi prezintă două spoturi colorate de nuanţe şi valori R_f diferite primul spot majoritar în jur de 0,4 şi al doilea în jur de 0,9.

Obţinerea compuşilor unitari reclamă separarea amestecurilor obţinute prin cromatografie pe coloană utilizând ca fază staţionară oxid de aluminiu 90 (Merck) iar ca fază mobilă acelaşi amestec utilizat la cromatografia pe strat subţire. Valorile R_f pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**, obţinute după îndepărtarea prin cromatografia pe coloană a coloranţilor paraziţi (cu valori ale R_f cuprinse între 0,89-0,94 sunt prezentate în tabelul **II.2.**

Tabel II.2. Valorile R_f pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**
R_f	0,24	0,37	0,38	0,40	0,41	0,33

Analiza elementală

Compuşii astfel obţinuţi au fost supuşi analizei elementale rezultatele fiind prezentate în tabelul **II.3**

Tabel II.3. Rezultatele analizei elementale pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	**Masa molară (g/mol)**	**Analiza elementală (%)**					
		C		**H**		**N**	
		calculat	**găsit**	**calculat**	**găsit**	**calculat**	**găsit**
I	746,77	54,68	55,02	4,05	4,28	11,25	11,06
II	802,87	56,85	57,16	4,77	4,98	10,47	10,24
III	934,76	48,77	49,09	3,88	4,05	8,98	8,63
IV	815,66	50,07	50,88	3,46	3,75	10,30	10,11
V	774,82	55,80	56,21	4,42	4,63	10,85	10,71
VI	858,82	50,35	50,94	3,52	3,79	16,31	16,18

Analiza prin spectrometrie de absorbţie în vizibil şi ultraviolet

Din analiza rezultatelor spectrometriei de absorbţie UV-VIS se poate observa existenţa în cazul tuturor compuşilor **(I-VI)** a unui maxim de absorbţie în domeniul vizibil situat la λ_{max} = 420-440nm.

În domeniul ultraviolet coloranţii obţinuţi prezintă două maxime datorate interacţiilor de tip *n-π* * şi *π-π** situate la λ_{max} =249-264nm respectiv λ_{max} =222-237nm [139, 140].

În cazul compuşilor **(III)** şi **(VI)** în structura cărora există heteroatomi (N, O) grefaţi pe nucleul aromatic mai apare câte o bandă suplimentară de absorbţie situată în spectru la lungimea de undă cea mai mare a maximelor de absorbţie în domeniul ultraviolet şi anume, λ_{max}= 293-305,5nm şi cauzată de tranziţii de tip *n-π**. Acestora le corespund valori mici ale coeficienţilor molari de absorbţie (lgε=3,6-3,7).

În ceea ce priveşte benzile de absorbţie din domeniul vizibul, acestea sunt deplasate slab batocrom sau hipsocrom în funcţie de tipul substituenţilor grefaţi pe restul aromatic din componenta de cuplare.

Deplasarea este slabă datorită limitării conjugării de către grupa carbonamidică cu rol de componentă separatoare.

Rezultatele spectrometriei de absorbţie UV-VIS efectuate în etanol pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)** sunt prezentate în tabelul **II.4** iar spectrele corespunzătoare se regăsesc în anexa **I**

Tabel II. 4. Rezultatele spectrometriei de absorbţie UV-VIS pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	**C x 10^5 (mol/l)**	**$\lambda_{max.1}$ (nm)**	**$lg\varepsilon_{max.1}$**	**$\lambda_{max.2}$ (nm)**	**$lg\varepsilon_{max.2}$**	**$\lambda_{max.3}$ (nm)**	**$lg\varepsilon_{max.3}$**
I	3,984	234,5	4,129	264	4,121	433,5	4,543
II	3,907	---	---	255,5	4,304	420	4,660
III	4,084	222,5	3,940	249,5 / 305,5	3,794 / 3,750	429	4,122
IV	3,700	237	3,969	263	3,931	433	4,352
V	3,935	236,5	4,037	259	4,056	433	4,461
VI	4,649	223	3,919	261 / 293	3,595 / 3,642	440,5	3,881

Analiza prin spectrometrie de absorbţie în infraroşu

Benzile caracteristice largi şi intense, situate la 3445-3446cm^{-1} sunt datorate suprapunerii celor corespunzătoare oscilaţiei de valenţă a atomilor de hidrogen din gruparea amino secundară, cu benzile vibraţiei de valenţă a atomilor de hidrogen aromatici.

În cazul tuturor compuşilor, banda largă şi intensă de la 1652-1660cm^{-1} corespunde vibraţiei grupei carbonilice [140], în cazul compusului **(VI)** vibraţia corespunzătoare grupei carbonil din restul benzoimidazolonic regăsindu-se aşa cum era de aşteptat la o valoare mai mare a numărului de undă 1698cm^{-1}.

Banda amidă II (δ_{NH} + ν_{CN}) se situează la 1507-1510cm^{-1}, în timp ce banda amidă III (ν_{CN} + δ_{NH}) se regăseşte la 1279-1283cm^{-1} [139].

De menţionat că în spectrele IR ale compuşilor studiaţi apare şi banda largă şi caracteristică a vibraţiei de valenţă asimetrică corespunzătoare grupei sulfonice ($\nu_{SO2}{}^{as}$) la 1181-1187cm^{-1}, cea simetrică situându-se la 1077-1079cm^{-1}.

De asemenea trebuie precizate benzile caracteristice ale grupei metil din restul acetil corespunzătoare vibraţiei de deformare (δ_{CH}) la 1361cm^{-1} şi pentru grupa stilbenică (γ_{CH}) situată în jurul valorii de 950cm^{-1}.

În cazul colorantului **(VI)** benzile corespunzătoare elementelor structurale caracteristice ale restului 1,3-dihidro-2-H-benzoimidazol-2-onei, sunt banda amidică II (δ_{NH} + ν_{CN}), situată la 1540cm^{-1} şi banda amidică III (ν_{CN} + δ_{NH}) situată la 1200cm^{-1}. Pe lângă acestea mai apare şi o bandă caracteristică ciclului benzoimidazolic, şi anume banda datorată vibraţiei scheletului aromatic, situată la 1558cm^{-1}.

În spectrul compusului **(III)** benzile caracteristice vibraţiilor grupelor aril-oxi-alchil (ν_{C-O-C}) sunt situate: cea simetrică la 1024cm^{-1} si cea asimetrică la 1211cm^{-1}.

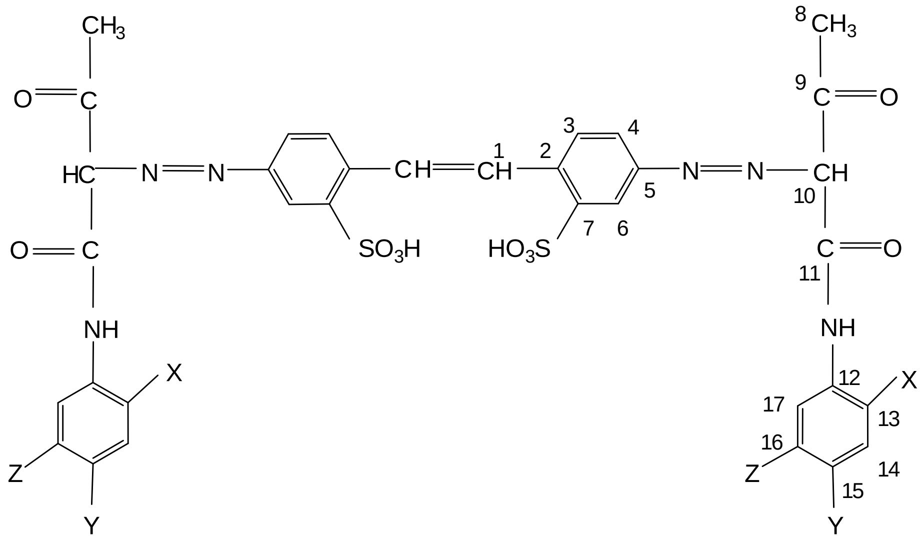
Rezultatele spectrometriei de absorbţie IR obţinute pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)** sunt prezentate în tabelul **II.5** iar spectrele corespunzătoare se regăsesc în anexa **II**.

Tabel II.5. Rezultatele spectrometriei de absorbţie IR pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	**Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi** (**fi - foarte intens; i - intens; m - mediu; s - slab**)
I	3445i, 1660i, 1596i, 1557i, 1510fi, 1446i, 1361m, 1279i, 1182fi, 1077i, 1022i, 951m, 885s, 751m, 682s, 633i, 532m, 435s
II	3446i, 1655i, 1597i, 1509fi, 1361m, 1279i, 1187fi, 1079i, 1023i, 954m, 885s, 822m, 712s, 669s, 631i, 542m, 433s
III	3446i, 1771s, 1733s, 1653i, 1594s, 1540i, 1507fi, 1397i, 1361s, 1305m, 1211fi, 1079m, 1024i, 952m, 778s, 639i, 538m, 419m, 397m
IV	3446i, 1716s, 1654i, 1591i, 1507fi, 1443i, 1361m, 1283i, 1183fi, 1078m, 1022i, 952m, 748s, 699s, 632i, 535m, 419m, 397m
V	3446i, 1716s, 1653i, 1589s, 1557i, 1508fi, 1457i, 1361m, 1181i, 1078m, 1022m, 952s, 751m, 633i, 419m, 397m

VI	3446i, 1698fi, 1652i, 1558i, 1540i, 1507fi, 1362m, 1200fi, 1077m, 1021m, 950s, 634m, 397m

Spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu prezintă, în cazul coloranţilor cu structura azo-stilbenică sintetizaţi **(I-VI)** benzile corespunzătoare elementelor structurale caracteristice componentelor de diazotare şi cuplare [141].



Schema II.4. Localizarea atomilor pentru spectrele ^{1}H şi ^{13}C-RMN.

Analiza prin spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN)

Spectrul de rezonanţa magnetică nucleară ^{1}H-RMN arată că protonii grupei stilbenice apar la o valoare a deplasării δ=7,57-7,61ppm, fiind puţin influenţaţi de modificările de structură din componenta de cuplare [140].

Protonii corespunzători grupelor carbonamidice se regăsesc la o valoare a deplasării δ=11,12-11,83ppm, iar protonii restului imidazolonic din compusul **(VI)** sunt prezenţi individualizaţi la o valoare a deplasării δ=10,73ppm.

Pentru toţi compuşii deplasarea chimică corespunzătoare protonilor din componenta de diazotare este puţin influenţată astfel că protonul (H-6) rezonează la δ= 8,11-8,15ppm fiind uşor de localizat în spectru ca singlet, iar protonii (H-3, H-4) se regăsesec în spectru în zona δ= 7,98-8,02 respectiv δ= 7,72-7,75ppm, ca dubleţi caracteristici bine evidenţiaţi.

Grupa metil din restul acetoacetanilidic are protonii situaţi la o valoare a deplasării δ=2,51-2,56ppm, în timp ce în cazul compusului **(II)** protonii grupei metil din restul aromatic se situează la o valoare δ=2,28ppm, iar pentru compusul **(V)** la δ=2,34ppm. Pentru compusul **(III)** protonii din resturile metoxi rezonează la δ=3,86ppm.

Existenţa semnalului pentru protonul H-10 la δ=3,40-3,51ppm, confirmă o structură de tip ceto-hidrazonică, mai degrabă decât una hidroxi-azoică.

Valoarea deplasării obţinute pentru protonii H-14, H-17 (vezi schema **II.4**) confirmă natura substituentului prin efectul produs de acesta.

Protonii grupării sulfonice (SO_3H) prezenţi în coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)** se regăsesc în spectru în zona δ=13,89-14,46ppm.

Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN obţinute pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)** sunt prezentate în tabelul **II.6** iar spectrele corespunzătoare se regăsesc în anexa **III.**

Tabel II.6 Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	**^{1}H-RMN $(CD_3)_2SO$-δ(ppm)**
I	H_1;H_4;H_{13};H_{17}-7,53-7,82(m);H_3-8,01(d);H_6-8,12(s);H_8-2,53;H_{10}-3,43;H_{14};H_{16},-7,39(t);H_{15}-7,16(t);NH^{CO}-11,20;SO_3H-13,89
II	H_1;H_4-7,50-7,80(m);H_3-8,02(d);H_6-8,15(s);H_8-2,55;H_{10}-3,51;CH_3-2,28;H_{14};H_{16};H_{17}-6,91-7,20(m);NH^{CO}-11,19;SO_3H-14,46
III	H_1-7,58(d);H_3-7,98(d);H_4-7,76(d);H_6-8,12(s);H_8-2,54;H_{10}-3,40;H_{14}-7,20(s); H_{17}-8,30(s);OCH_3-3,86;NH^{CO}-11,79;SO_3H-14,38
IV	H_1-7,61(d);H_3-8,01(d);H_4-7,75(d);H_6-8,15(s);H_8-2,55;H_{10}-3,43 H_{14}-7,55(d);H_{15}-7,18(t);H_{16}-7,38(t);H_{17}-8,44(d);NH^{CO}-11,83;SO_3H-14,35
V	H_1-7,60(d);H_3-8,01(d);H_4-7,75(d);H_8-2,56;H_{10}-3,40;H_6;H_{17}-8,06-8,20(m);H_{14};H_{16}-7,17-7,33(m);H_{15}-7,09(t);CH_3-2,34;NH^{CO}-11,27;SO_3H-14,42
VI	H_1;H_4-7,40-8,00(m);H_3-8,00(d);H_6-8,11(s);H_8-2,51;H_{10}-3,50;H_{13};H_{14}-6,80-7,20(m); NH^{CO}-11,12;SO_3H-14,01;NHCONH-10,73

Astfel, semnalele corespunzătoare atomilor de carbon aparţinând grupării carbonamidice sunt situate la o valoare a deplasării δ=161,15-162,15ppm, iar pentru compusul **(VI)** atomul de carbon al restului imidazolonic se situează la δ=155,66ppm.

În spectrele ^{13}C-RMN ale compuşilor studiaţi mai trebuie menţionate deplasările atomilor de carbon ai grupei stilbenice situate la o valoare δ=126,38-129,88ppm. În cazul compusului **(II)** deplasările atomilor de carbon ai grupelor metil din componenta de cuplare sunt situate la δ=17,63/20,49ppm, iar în cazul compusului **(V)** la δ=17,69ppm.

Pentru grupele metoxi din componenta de cuplare a compusului **(III)** valori apropiate ale deplasării sunt: δ=56,9/56,5ppm.

Spectrele [13]C-RMN ale compuşilor sintetizaţi prezintă de asemenea drept caracteristică situarea atomilor de carbon carbonilici din restul acetil al acetoacetanilidelor utilizate drept componentă de cuplare, la o valoare a deplasării δ=198,11-198,90ppm [139].

Astfel, semnalele corespunzătoare grupării metil aparţinând restului acetil al acetoacetanilidelor, sunt situate în intervalul δ=25,68-25,83ppm. Deplasarea chimică a atomului de carbon purtător al grupării sulfonice din componenta centrală (acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic) este cuprinsă în intervalul δ=139,47-140,03ppm

Rezultatele spectrometriei [13]C-RMN obţinute pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)** sunt prezentate în tabelul **II.7** iar spectrele corespunzătoare în figura **II.1. a-f**.

Tabel II.7 Rezultatele spectrometriei [13]C-RMN pentru coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**

Nr. compus	^{13}C-RMN $(CD_3)_2SO$)-δ(ppm)
I	C_1=129,05;C_2=131,65;C_3=128,05;C_4=116,36;C_5=146,70;C_6=114,47 C_7=139,96;C_8=25,68;C_9=198,11;C_{11}=161,88;C_{12}=137,36;C_{13}=120,29;C_{14}=126,85 C_{15}=124,50;C_{16}=126,68;C_{17}=120,19
II	C_1=126,87;C_2=131,94;C_3=126,60;C_4=116,55;C_5=146,81;C_6=114,44 C_7=139,72;C_8=25,81;C_9=198,90;C_{11}=161,91;C_{12}=139,58;C_{13}=131,01;C_{14}=132,96; C_{15}=133,70;C_{16}=128,11;C_{17}=121,46;CH_3=17,63⁄20,49
III	C_1=126,86;C_2=132,01;C_3=126,73;C_4=116,44;C_5=146,78;C_6=116,44 C_7=139,47;C_8=25,83;C_9=198,52;C_{11}=161,74;C_{12}=125,52;C_{13}=142,78;C_{14}=113,05; C_{15}=115,29;C_{16}=148,24;C_{17}=105,07;OCH_3=56,9/56,5
IV	C_1=126,88;C_2=132,20;C_3=127,80;C_4=116,79;C_5=146,79;C_6=114,77 C_7=139,61;C_8=25,79;C_9=198,79;C_{11}=162,15;C_{12}=134,29;C_{13}=125,56;C_{14}=129,50; C_{15}=123,04;C_{16}=125,78;C_{17}=122,13
V	C_1=126,38;C_2=131,96;C_3=130,48;C_4=116,58;C_5=146,84;C_6=114,48 C_7=139,70;C_8=25,82;C_9=198,87;C_{11}=161,94;C_{12}=135,59;C_{13}=128,28;C_{14}=126,85; C_{15}=124,64;C_{16}=126,76;C_{17}=121,55;CH_3=17,69
VI	C_1=129,88;C_2=130,82;C_3=126,70;C_4=116,51;C_5=146,59;C_6=114,39 C_7=140,03;C_8=25,74;C_9=198,33;C_{11}=161,53;C_{12}=131,64;C_{13}=108,74;C_{14}=113,14; C_{15}=126,97;C_{16}=127,99;C_{17}=101,76;NHCONH=155,66

Deplasările chimice în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi şi variaţia acestora în funcţie de substituenţii grefaţi susţin structurile propuse pentru compuşii studiaţi [142].

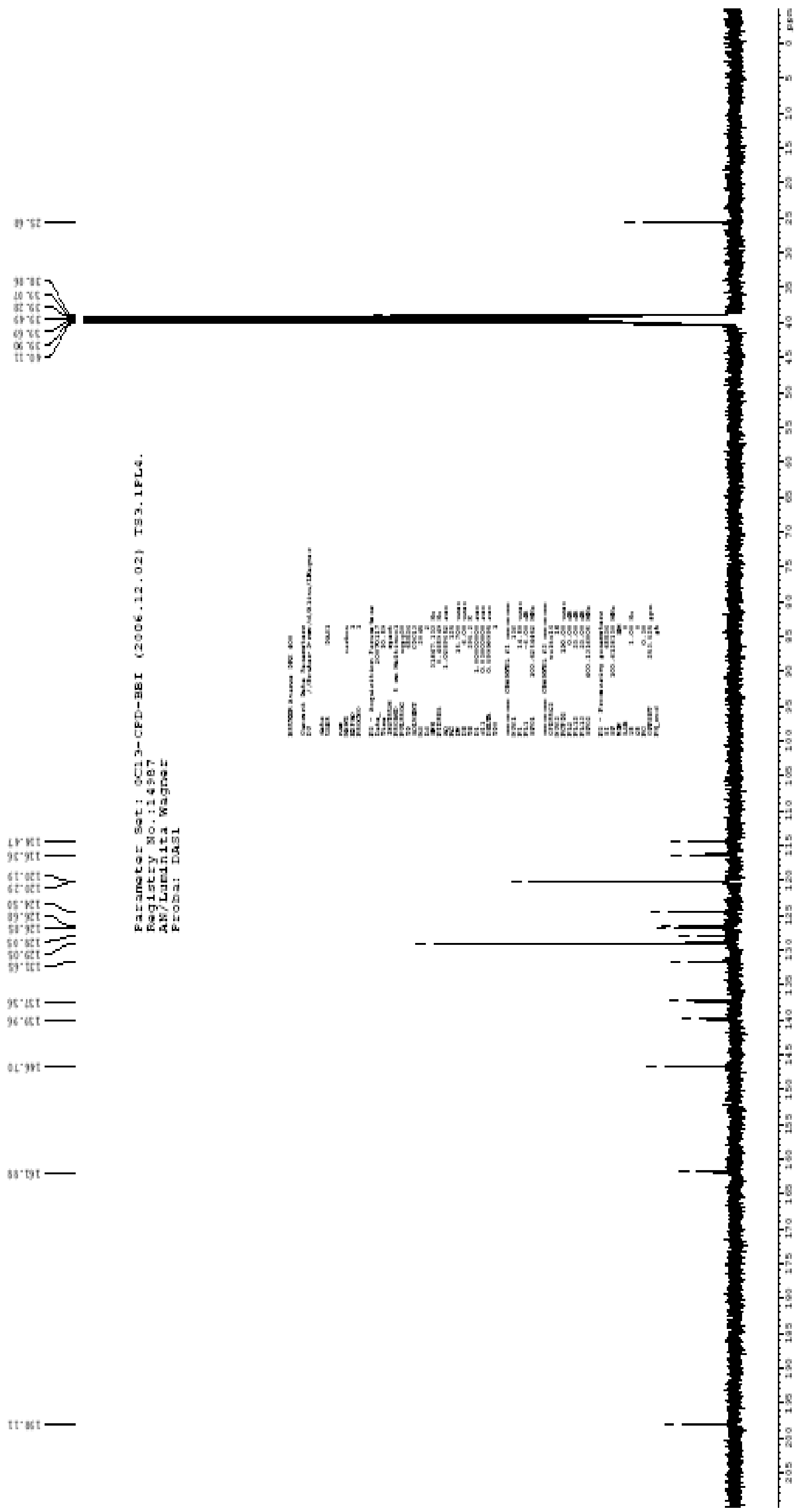


Fig. II.1 a *Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(I)***

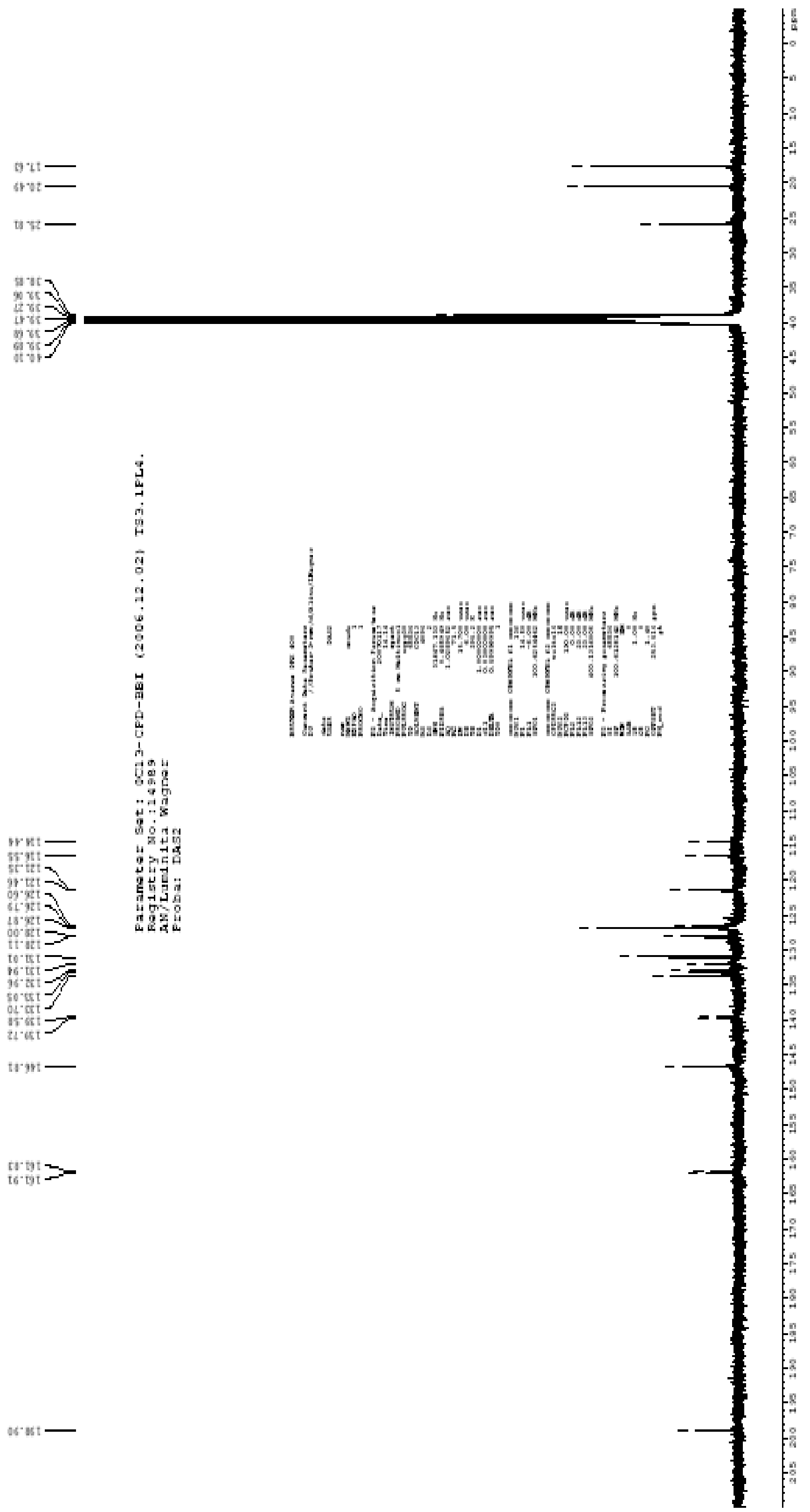


Fig. II.1 b** Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic **(II)

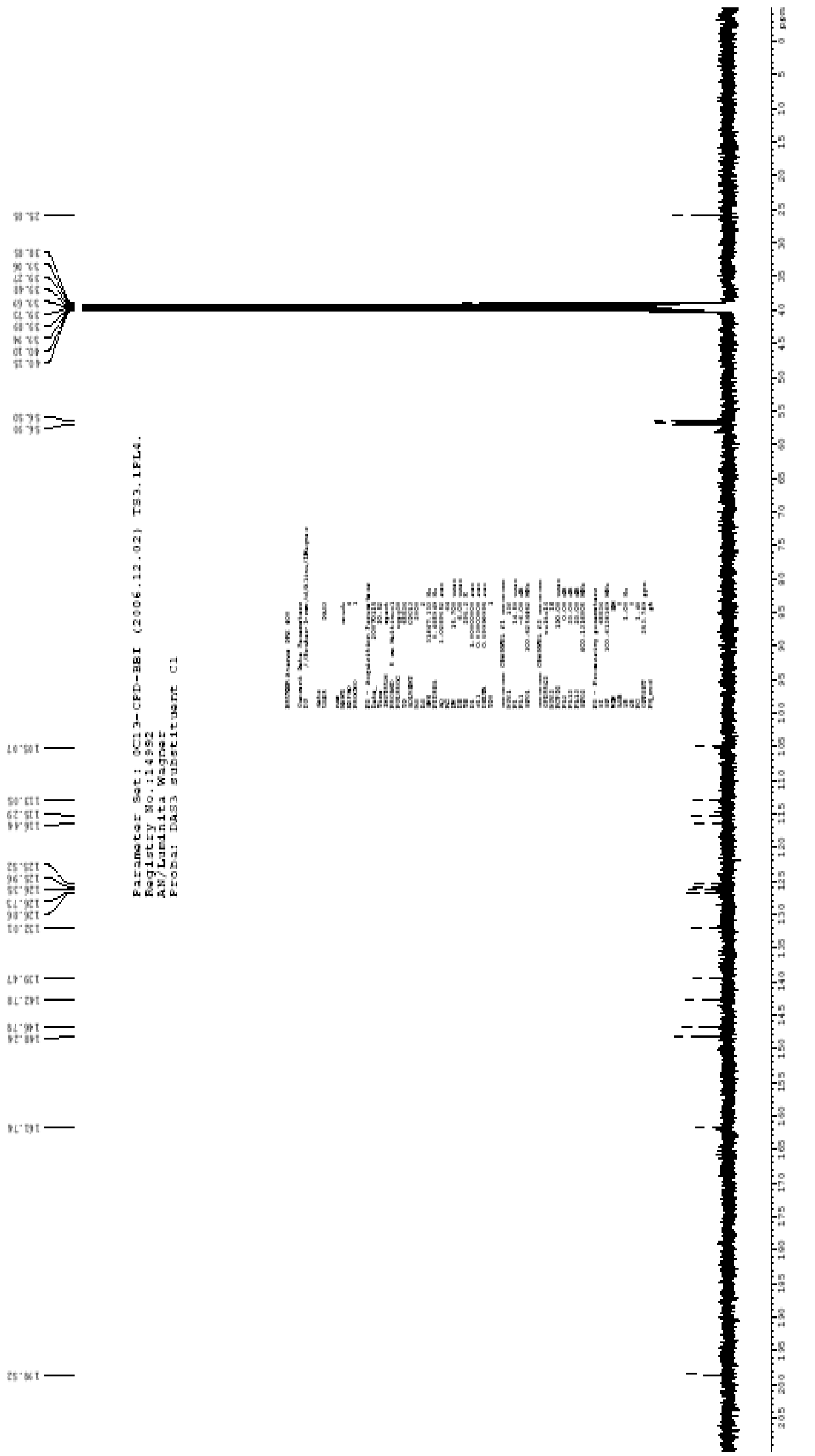


Fig. II.1 c *Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(III)***

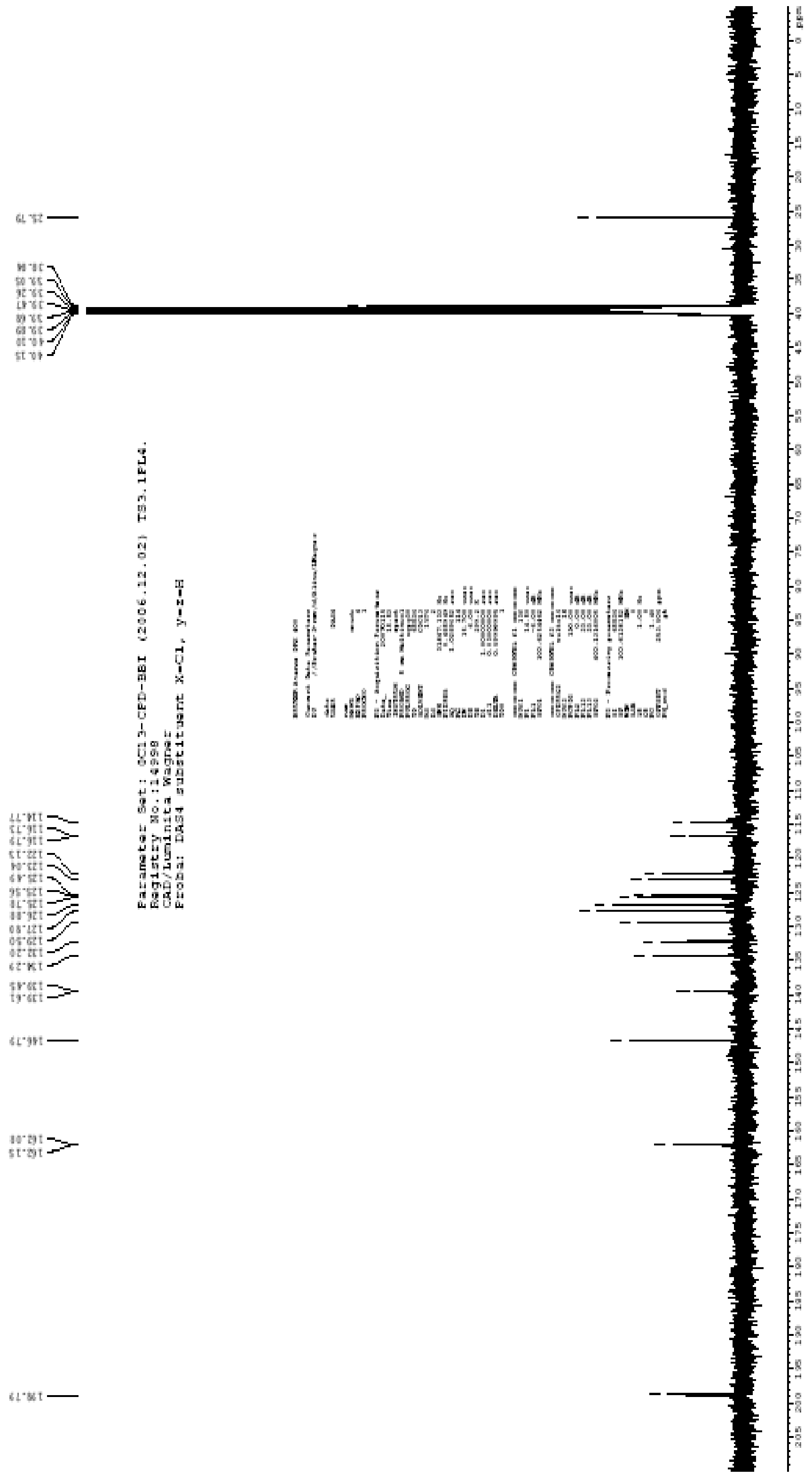


Fig. II.1 d *Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(IV)***

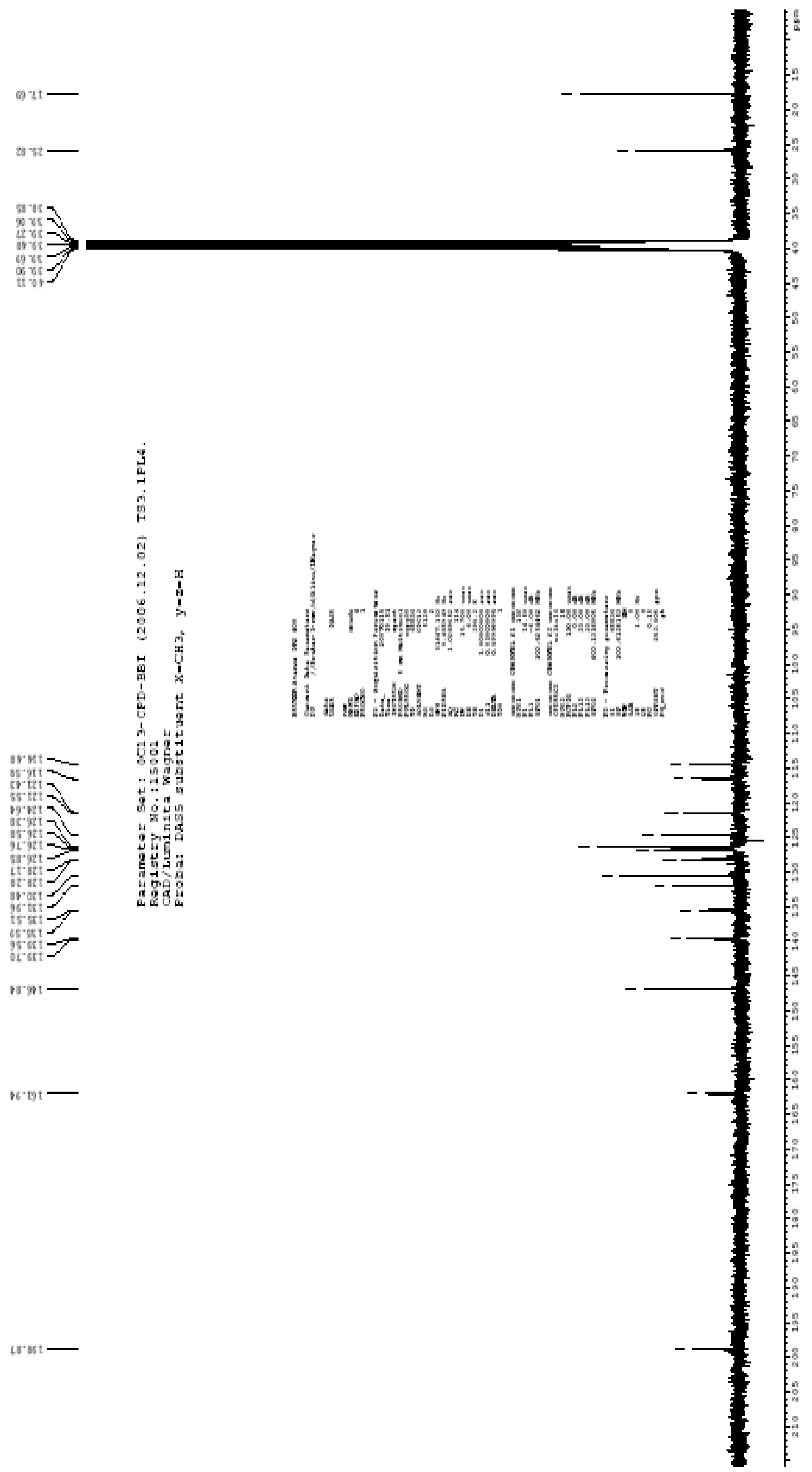


Fig. II.1 e *Spectrul* ^{13}*C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(V)***

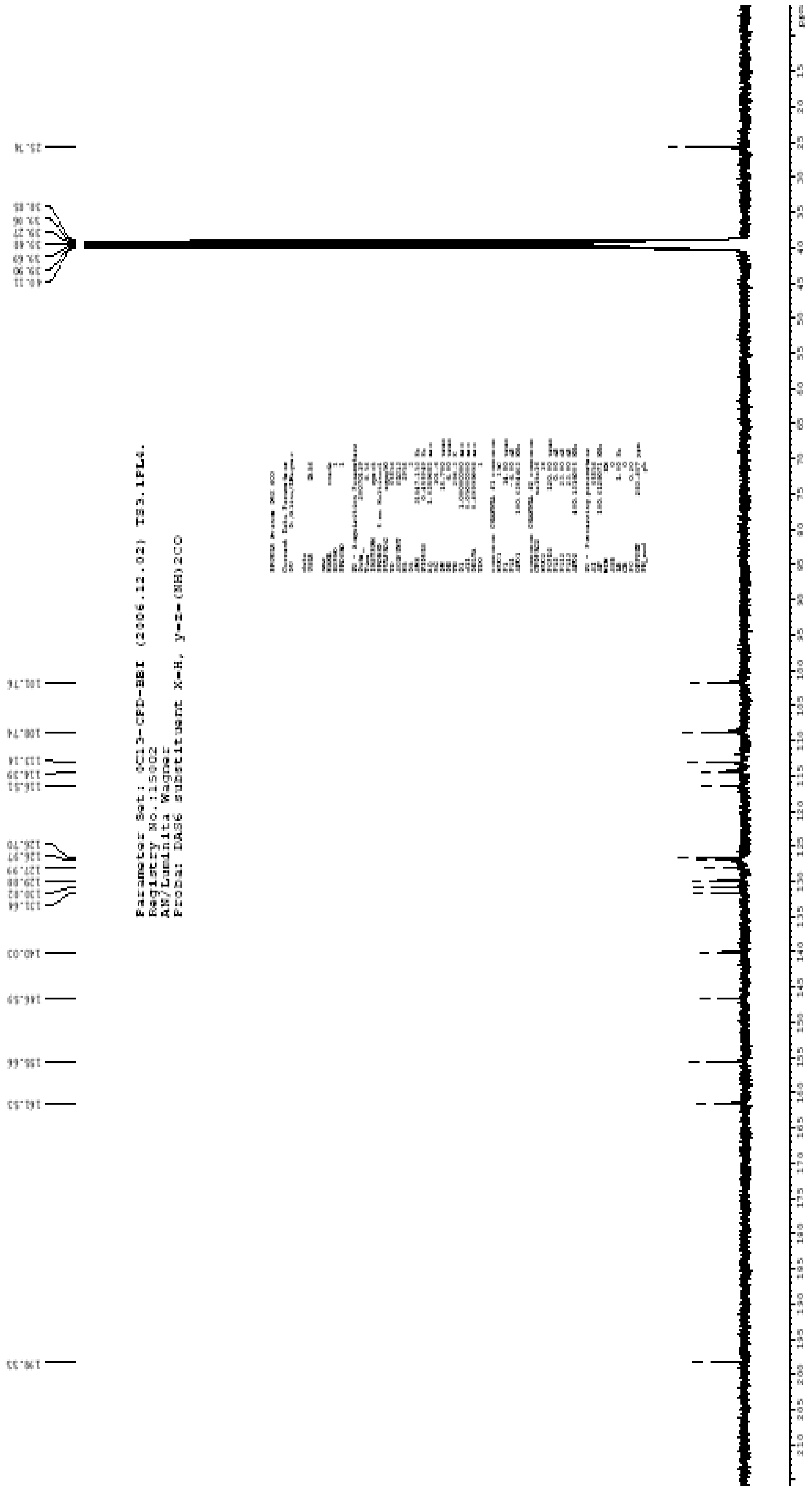


Fig. II.1 f *Spectrul* ^{13}*C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(VI)***

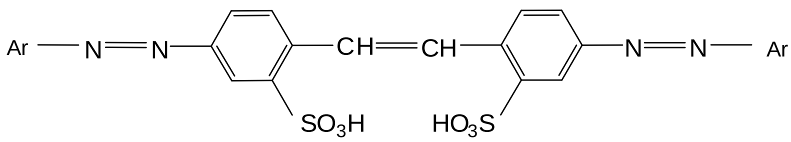
În concluzie:

- au fost sintetizaţi un număr de *6 noi* coloranţi disazoici direcţi nebenzidinici simetrici **(I-VI)** derivaţi ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2-disulfonic având drept componente de cuplare diferite acetoacetanilide: acetoacetanilida; acetoacet-2,4-dimetilanilida; acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilida; acetoacet-2-cloranilida; acetoacet-2-metilanilida; 5-acetoacetilamino benzoimidazol-2-ona [146-147].
- a fost studiată influenţa diferiţilor parametri (raport molar între reactanţi, pH-ul masei de reacţie şi temperatura în etapa de cuplare) asupra reacţiilor de sinteză a coloranţilor mai sus menţionaţi stabilindu-se condiţiile optime de obţinere ale acestora.
- coloranţii au fost purificaţi prin cromatografie pe coloană, separaţi prin cromatografie în strat subţire şi caracterizaţi prin metode fizico-chimice, (analiză elementală, spectrometrie de absorbţie UV-VIS, de absorbţie IR şi spectrometrie $^{1-}$H-RMN şi $^{13-}$C-RMN).
- rezultatele obţinute în urma analizei elementale au arătat o bună concordanţă între valorile obţinute experimental şi cele calculate teoretic.
- benzile de absorbţie în domeniul vizil sunt înguste şi suficient de simtrice pentru toţi compuşii, ceea ce prognozează posibilitatea obţinerii prin aplicare a unor culori puţin diferite de cele aşteptate conform lungimii de undă a maximului de absorbţie.
- prin efectuarea spectrelor de absorbţie în domeniul infraroşu şi a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN) au fost confirmate caracteristicile structurale ale noilor coloranţi sintetizaţi **(I-VI)**.

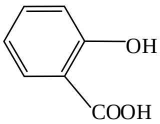
II.2 SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI AVÂND DREPT COMPONENTE DE CUPLARE HIDROXIDERIVAŢI AROMATICI

REZULTATE ŞI DISCUŢII

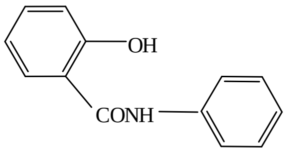
În scopul extinderii paletei coloristice a coloranţilor direcţi azo-stilbenici au fost sintetizaţi o serie de *14* coloranţi disazoici simetrici **(VII-XX)** dintre care *13 noi***,** cu structura generală prezentată în schema **II.5.** Metoda preparativă elaborată cuprinde: diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic şi cuplarea azoică cu diferiţi hidroxiderivaţi aromatici urmată de izolarea compuşilor obţinuţi.



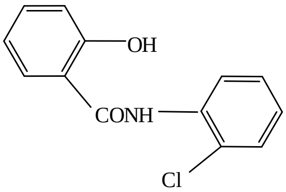
unde componentele de cuplare **Ar** pentru coloranţii azo-stilbenici **(VII-XX)** sunt:



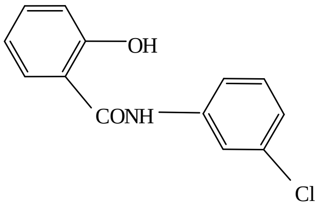
(VII)



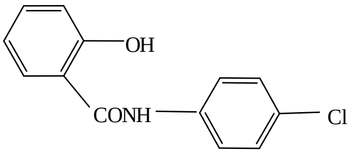
(VIII)



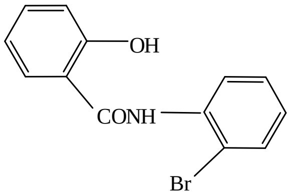
(IX)



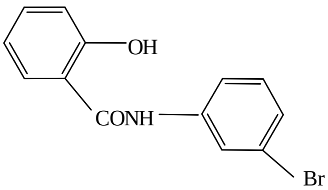
(X)



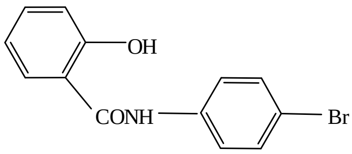
(XI)



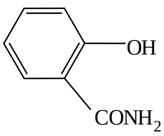
(XII)



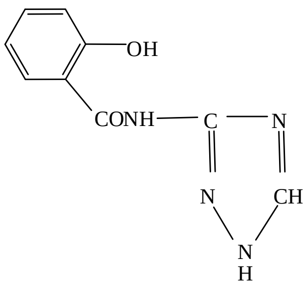
(XIII)



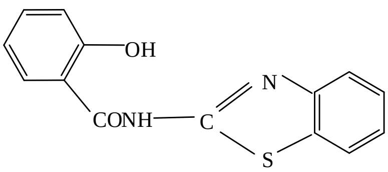
(XIV)



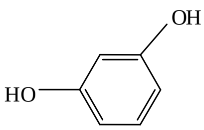
(XV)



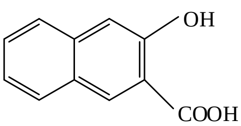
(XVI)



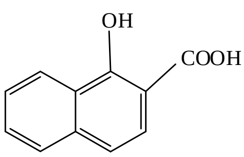
(XVII)



(XVIII)



(XIX)



(XX)

Schema II.5. Structura generală a coloranţilor direcţi simetrici azo-stilbenici **(VII-XX)**

Pentru stabilirea unui protocol de lucru care să maximizeze produsul ţintă cu formula generală de mai sus a fost necesară studierea influenţei parametrilor aferenţi.

În ceea ce priveşte reacţia de diazotare, a fost aplicată metoda de diazotare directă pentru toţi coloranţii **(VII-XX)**.

Prin urmare bis-diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic a fost efectuată prin introducerea nitritului de sodiu solid peste soluţia apoasă de amină în prezenţă de acid mineral într-un interval de 15-20 de minute.

În acest caz hidroxidul de sodiu a fost utilizat la solubilizarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic sub formă de sare de sodiu.

Pe tot timpul reacţiei de bis-diazotare a acidului 4,4'-diaminostilben-2-2'-disulfonic, temperatura nu a depăşit valoarea de 5°C iar timpul necesar pentru perfectarea reacţiei a fost de 1 oră.

Utilizarea unui exces de acid clorhidric este necesară, în vederea împiedicării ionizării acidului azotos rezultat, şi reacţiei de autocuplare, precum şi a păstrării unui echilibru între amină şi ionul aril amoniu.

Excesul de acid azotos existent în masă la terminarea diazotării poate fi dăunător uneori în etapa următoare de cuplare, acţionând asupra componentei de cuplare prin nitrozarea sau diazotarea parţială a acestora. Distrugerea acestui exces s-a făcut cu uree.

În cazul sintezei acestei serii de coloranţi, modul de desfăşurare al diazotării aduce o noutate în comparaţie cu varianta clasică. Aceasta constă în separarea prin filtrare la vid a suspensiei sării de diazoniu obţinute. Modul obişnuit de lucru nu prevede această etapă, reacţia de cuplare având loc, în continuarea diazotării.

Izolarea sării de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic a fost posibilă deoarece s-a observat o oarecare stabilitate a acesteia în timp. După filtrare, precipitatul obţinut a fost spălat cu apă distilată pe filtru. Prin aceasta au fost înlăturate în mare parte sărurile de sodiu ce impurifică în mod normal sarea de diazoniu.

În ceea ce priveşte reacţia de cuplare au fost variaţi următorii parametri:

- *temperatura în etapa de cuplare*
- *pH-ul masei de reacţie în etapa de cuplare*

Este cunoscut faptul că fenolii şi naftolii reacţionează de preferinţă cu sărurile de diazoniu în mediu alcalin la un pH situat în jurul valorii de 9. Prin urmare toate reacţiile de cuplare ale azocomponentelor prezentate în schema **II.5** (acid salicilic, salicilamida, amide N-substituite ale acidului salicilic, 1,3-dihdroxibenzen, acid 2-hidroxi-3-naftoic, acid 1-hidroxi-2-naftoic) au avut loc la un pH situat în jurul valorii de 8-8,5.

Având în vedere substituenţii deja existenţi din nucleul acidului salicilic şi toate considerentele legate de mecanismul azocuplării prezentate anterior, este cunoscut că acidul salicilic cuplează de regulă greu în poziţia *para* faţă de gruparea hidroxi.

Acelaşi comportament şi reactivitate în reacţiile de cuplare este de aşteptat şi pentru derivaţii săi (salicilamida şi amidele N-substituite ale acidului salicilic).

În ceea ce priveşte 1,3-dihidroxibenzenul, menţinerea pH-ului la o valoare situată în jurul valorii de 8, conduce cuplarea sării de diazoniu exclusiv în poziţia *4* a acestuia (din cele trei posibile şi anume *2, 4, 6*) [4].

Este cunoscut faptul că, rezorcina, extrem de reactivă îşi modifică mecanismul de cuplare în funcţie de valoarea pH-ului *(cataliză bazică generală şi specifică)*.

În conformitate cu regulile de cuplare cu azocomponente din seria naftalinei, sărurile de diazoniu vor cupla (la o valoare de aproximativ 8 a pH-ului) în poziţia *1* în cazul acidului 2-hidroxi-3-naftoic şi respectiv în poziţia *4* în cazul acidului 1-hidroxi-2-naftoic.

Reglarea pH-ului a fost efectuată cu ajutorul unei soluţii de carbonat de sodiu adăugată prin picurare în timpul reacţiei de cuplare. În acelaşi scop după separarea diazotantei şi resuspendarea ei în apă distilată, pH-ul acesteia a fost adus în jurul valorii de 3-4 prin adăugarea în picături a soluţiei menţionate.

În ceea ce priveşte ordinea de adăugare a reactanţilor s-au efectuat mai multe încercări, în vederea obţinerii unor coloranţi lipsiţi de componente de diazotare respectiv de cuplare nereacţionate (puse în evidenţă prin reacţia în picături).

Pentru fiecare colorant din seria mai sus amintită s-au aplicat atât varianta de adăugare a componentei de cuplare peste cea de diazotare cât şi cea inversă.

Toţi coloranţii au fost sintetizaţi prin adăugarea componentei de cuplare peste sarea de diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic excepţie făcând coloranţii **(XV** şi **XVIII)**. Pe tot parcursul reacţiilor de cuplare, 2-3 ore, temperatura a fost menţinută în intervalul 8-10ºC.

În cazul tuturor componentelor de cuplare, utilizarea unui exces de 3% faţă de componenta de diazotare a fost stabilit optim.

Coloranţii au fost izolaţi din masa de reacţie prin acidulare, **(VIII-XVII; XIX; XX),** şi prin salefiere **(VII)**.

Singurul compus care a precipitat la temperatura camerei a fost compusul **(XVIII)**. Separarea tuturor coloranţior **(VII-XX)** a fost efectuată prin filtrare.

Condiţiile optime de cuplare stabilite pentru fiecare colorant azo-stilbenic **(VII-XX)** în parte sunt prezentate sinoptic în tabelul **II.8.**

Tabel II.8. Condiţiile de cuplare pentru obţinerea coloranţilor azo-stilbenici **(VII-XX)**

Nr. compus	**Temp. de cuplare (°C)**	**pH**	**Timp de reacţie (ore)**	**Randament (%)**
VII	8±1	7,5-8,5	3	78
VIII	9±1	8-8,5	3	71
IX	10±1	8	2,5	80
X	10±1	8	2,5	81
XI	10±1	8	2,5	82
XII	8±1	8,5	2,5	80
XIII	8±1	8,5	2,5	81
XIV	8±1	8,5	2,5	82
XV	9±1	8-8,5	3	76
XVI	10±1	8	3	71
XVII	10±1	8	3	71
XVIII	10±1	8	2	75
XIX	8±1	8,5	3	77
XX	8±1	8,5	3	78

S-au efectuat numeroase încercări de purificare a coloranţilor azo-stilbenici sintetizaţi anterior utilizând atât solvenţi diferiţi cât şi amestecuri ale acestora. Astfel au fost efectuate recristalizări din: apă distilată, metanol absolut, metanol apos (50%), etanol absolut.

De asemenea toată seria de coloranţii bruţi a fost recristalizată din amestec de dioxan:piridină (99:1); (99:2); (99:5)(v/v). Amestecul a fost ales pornind de la ideea că produsul de bază este greu solubil în dioxan şi solubil în piridină la cald. Cele mai bune rezultate au fost obţinute din amestec dioxan:piridină (90:10).

Controlul purităţii compuşilor sintetizaţi s-a efectuat prin cromatografie pe strat subţire. Metoda de separare optimă pentru coloranţii prezentaţi în tabelul anterior este cea unidimensională ascendentă pe plăci de sticlă având ca fază staţionară silicagel 60F-254 (Merck).

Coloranţii au fost cromatografiaţi utilizând sisteme de eluţie specifice coloranţilor direcţi: isopropanol:metil-etil-cetonă:$NH_3$25%; metil-etil-cetonă: $NH_3$25%:metanol, în diferite rapoarte volumetrice precum şi alte sisteme de eluţie: $NH_3$25%:metanol; piridină: $NH_3$25%:metanol; cloroform: $NH_3$25%:metanol, etc. [148]. Valorile (R_f) obţinute precum şi sistemele de eluţie optime găsite sunt prezentate pentru coloranţii azo-stilbenici **(VII-XIII)** în tabelul **II.9** fiind indicat deasemenea şi solventul din care s-a făcut aplicarea probelor.

Tabel II.9 Valorile R_f şi sistemele de eluţie pentru coloranţii azo-stilbenici **(VII-XX)**

Nr.compus	**Sistem de eluţie (v:v:v)**	**R_f (solvent pentru solubilizarea probelor)**
VII	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (5:3:4)	0,7 apă
VIII	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:4)	0,75 etanol
IX	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:5)	0,72 metanol
X	isopropanol:meti-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:5,5)	0,74 metanol
XI	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:4,5)	0,62 metanol
XII	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:6)	0,74 metanol
XIII	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:6)	0,78 metanol
XIV	isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% (4:3:6)	0,75 metanol
XV	metil-etil-cetonă:$NH_3$25%:metanol (6:3:2)	0,77 metanol
XVI	metil-etil-cetonă:$NH_3$25%:metanol (7:6:4)	0,76 metanol
XVII	cloroform:$NH_3$25%:metanol (1:3:2)	0,81 metanol
XVIII	metil-etil-cetonă:$NH_3$25%:metanol (3:2:3)	0,79 metanol
XIX	metil-etil-cetonă:$NH_3$25%:metanol (5:3:1)	0,69 apă
XX	metil-etil-cetonă:$NH_3$25%:metanol (2:2:1)	0,77 apă

Separarea coloranţilor azo stilbenici **(VIII-XV; XVIII; XX)** a fost efectuată de asemenea şi prin tehnica cromatografiei de lichide de înaltă presiune**.**

Pentru separarea produşilor s-a utilizat drept fază staţionară o coloană Nucleosil C18 cu fază inversă iar pentru alegerea fazei mobile optime s-au efectuat încercări cu o serie de solvenţi respectiv amestecuri ale acestora cum ar fi : metanol absolut 100%, soluţie apoasă de metanol absolut (90%, 85%) cu şi fără adaos de 1% acid formic etc. [149-152].

Debitul fazei mobile a fost variat în intervalul 0,75-1 mL/min.

Cele mai bune rezultate s-au obţinut utilizând ca fază mobilă metanol apos (83%) cu un debit de 0,9-1 mL/min, în regim de eluţie isocratică.

Prin această metodă s-a determinat calitativ formarea compuşilor azo-stilbenici, punându-se în evidenţă prezenţa în cromatograme a unui pic majoritar care indică produsul principal de reacţie.

Pentru picurile corespunzătoare fiecărui colorant azo-stilbenic s-au citit valorile timpului de retenţie (t_R) şi ale lungimilor de undă corespunzătoare (λnm).

Acestea sunt prezentate în tabelul **II.10**, iar cromatogramele corespunzătoare în fig **II.2 a-j**

Tabel II.10. Timpul de retenţie şi lungimea de undă pentru coloranţii azo-stilbenici **(VIII-XV; XVIII; XX)**

Nr. compus	**t_R(min)**	**λ(nm)**
VIII	1,29	425
IX	1,43	458
X	1,40	466
XI	1,55	471
XII	1,36	468
XIII	1,43	462
XIV	1,44	468
XV	1,52	406
XVIII	1,28	478
XX	1,65	453

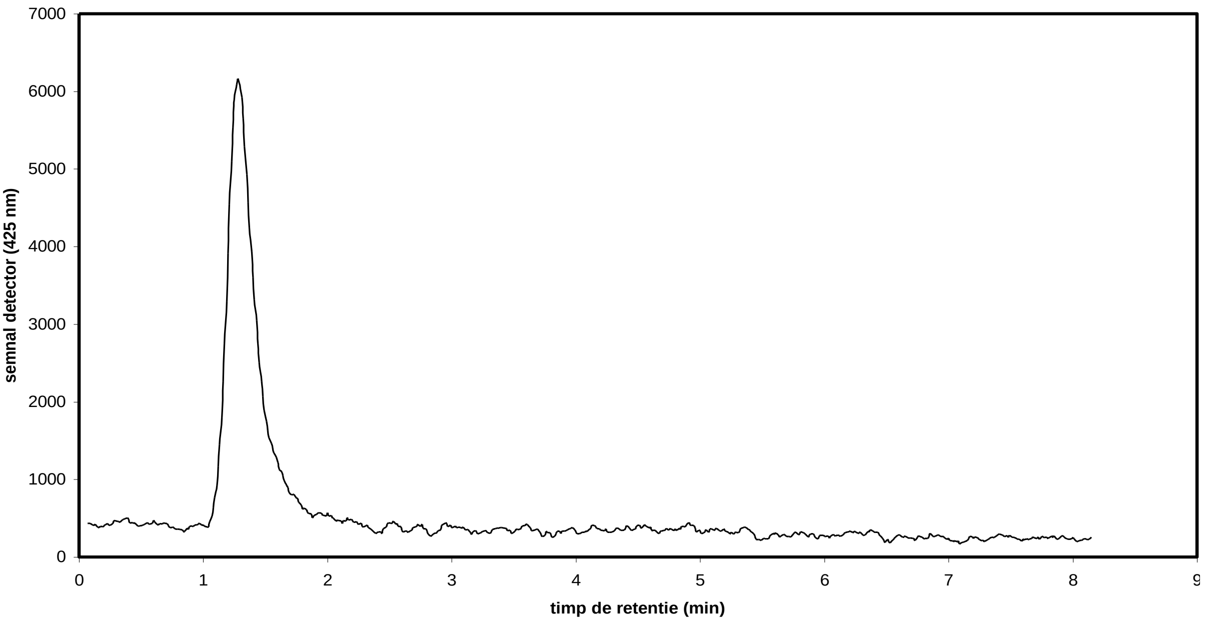


Fig.II.2 a *Cromatograma colorantului* ***(VIII)*** *(λ=425nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=1mL/min*

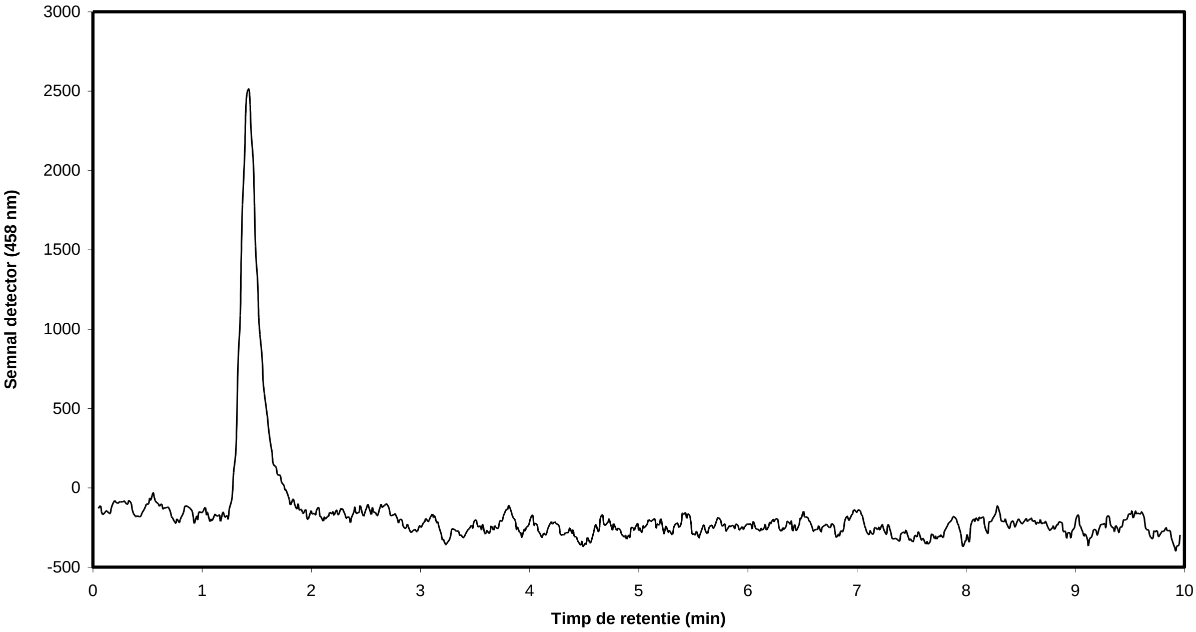


Fig.II.2 b *Cromatograma colorantului* ***(IX)*** *(λ=458nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=0,9mL/min*

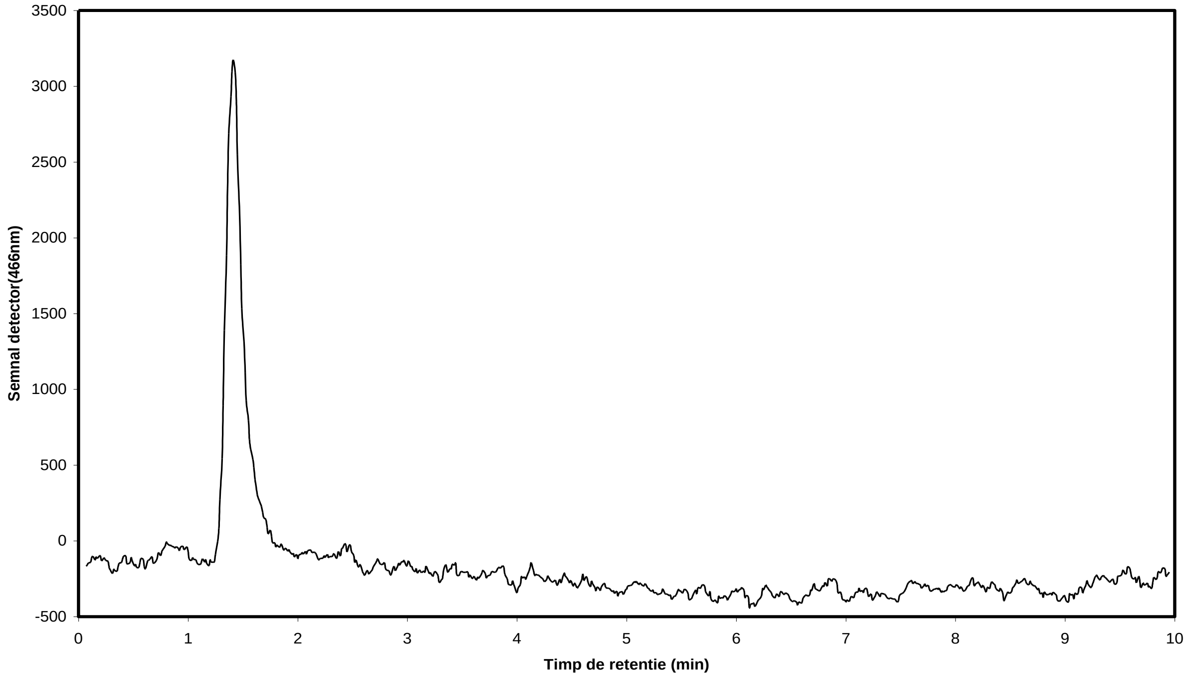


Fig.II.2 c *Cromatograma colorantului* ***(X)*** *(λ=466nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=0.9mL/min*

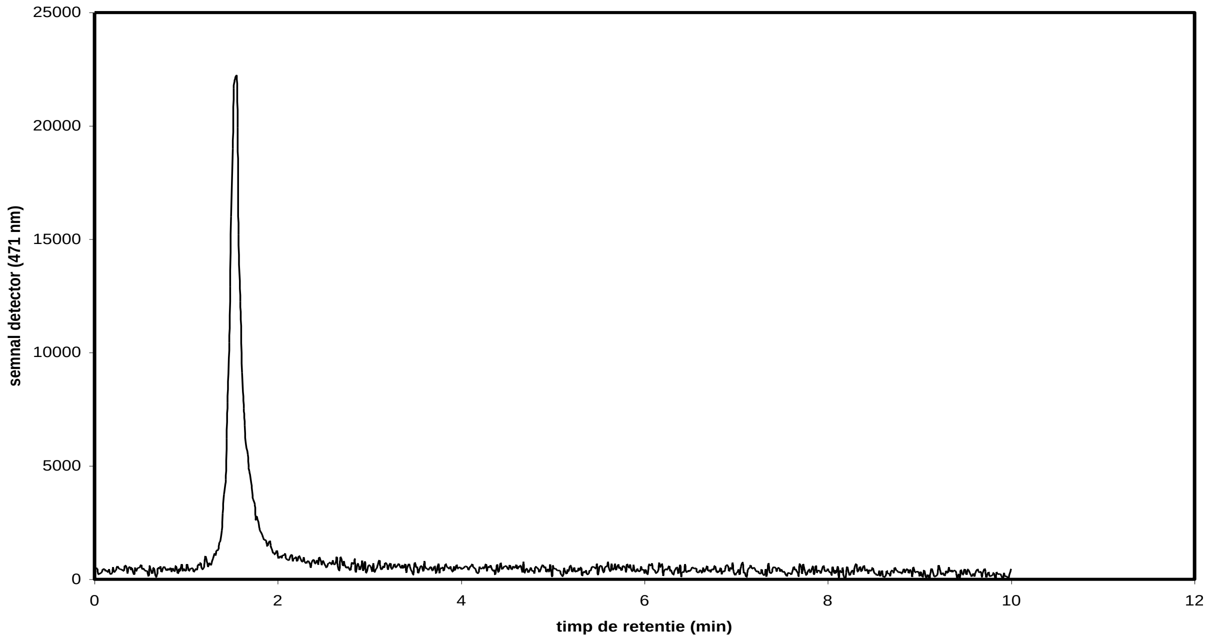


Fig.II.2 d *Cromatograma colorantului* ***(XI)*** *(λ=471nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=1mL/min*

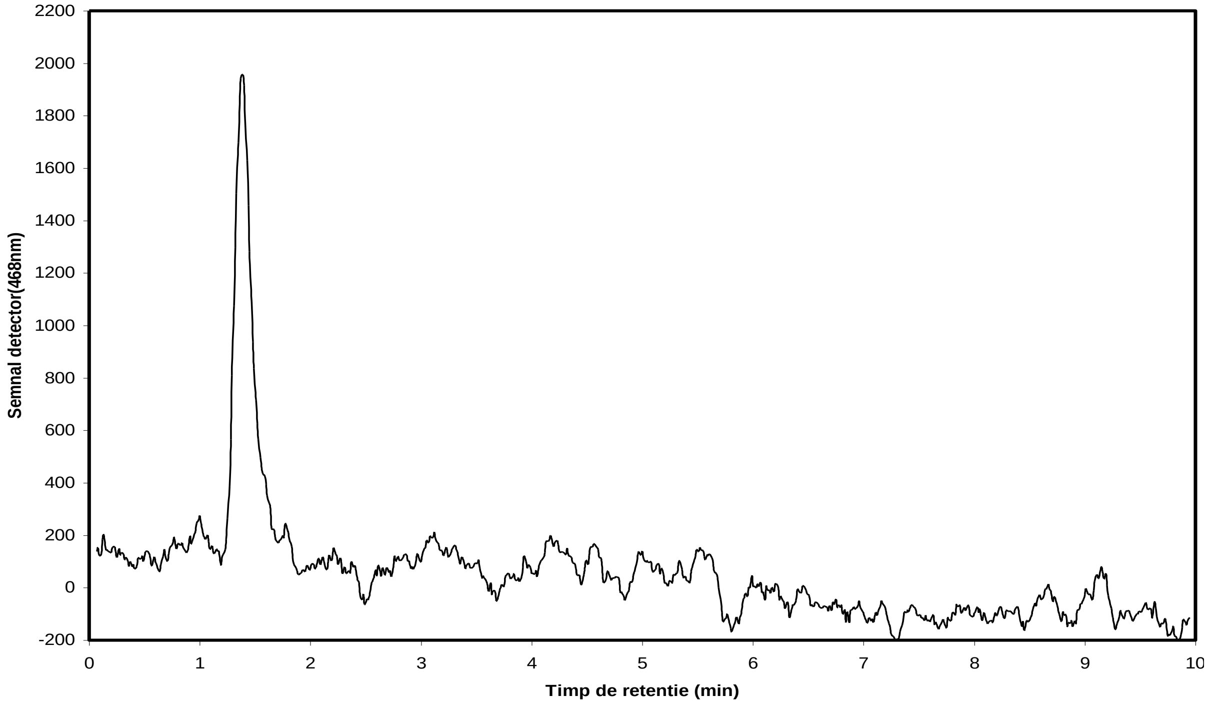


Fig.II.2 e *Cromatograma colorantului* ***(XII)*** *(λ=468nm) eluţie isocratică, metanol apos 83% , v=0,9mL/min*

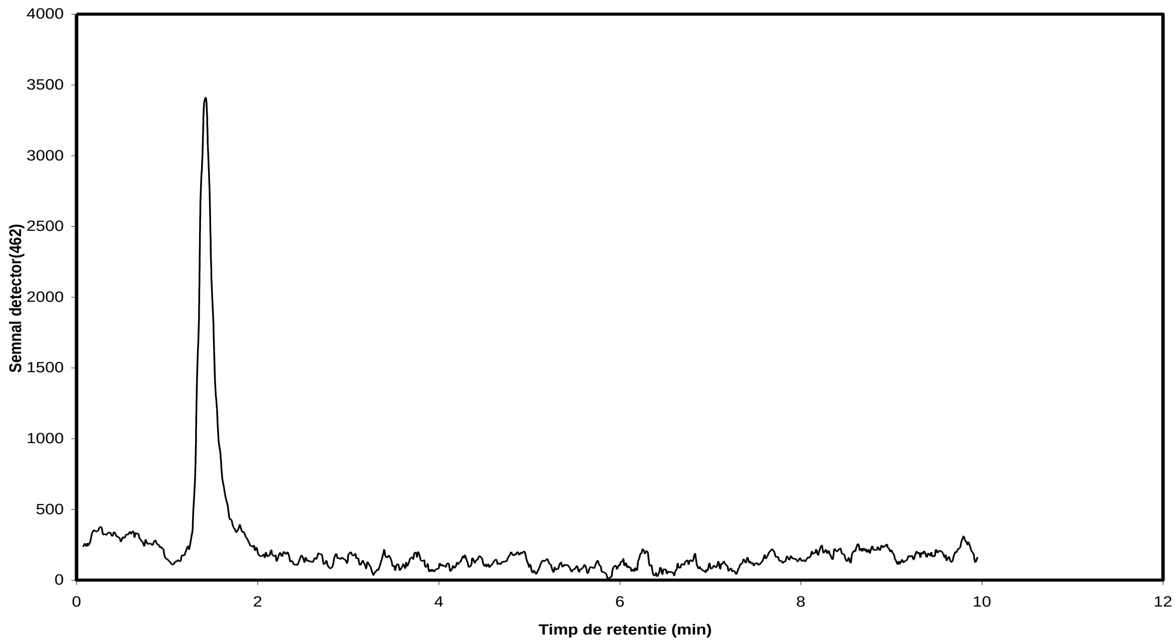


Fig.II.2 f *Cromatograma colorantului* ***(XIII)*** *(λ=462nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=0,9mL/min*

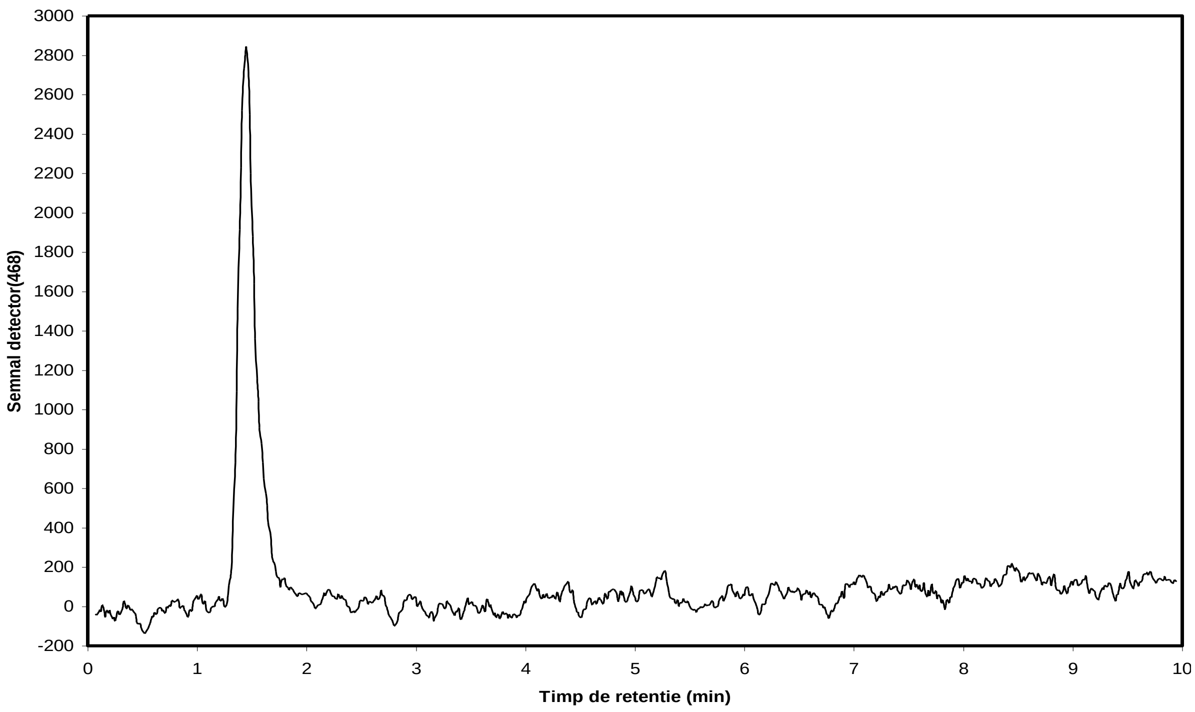


Fig.II.2 g *Cromatograma colorantului* ***(XIV)*** *(λ=468nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=0,9mL/min*

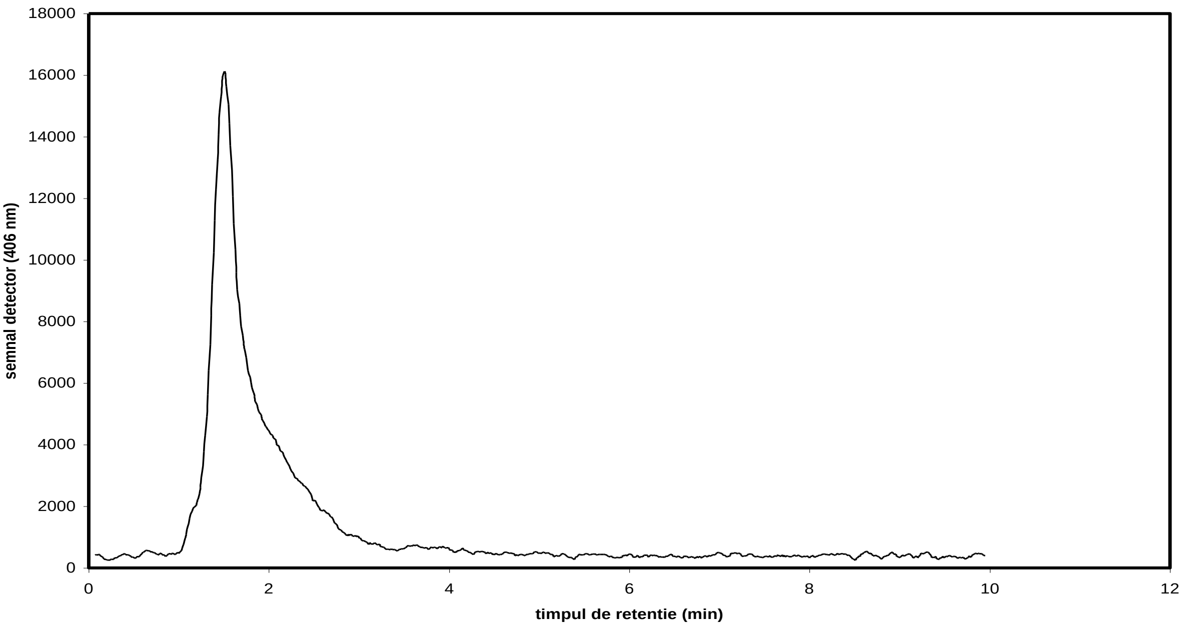


Fig.II.2 h *Cromatograma colorantului* ***(XV)*** *(λ=406nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=1mL/min*

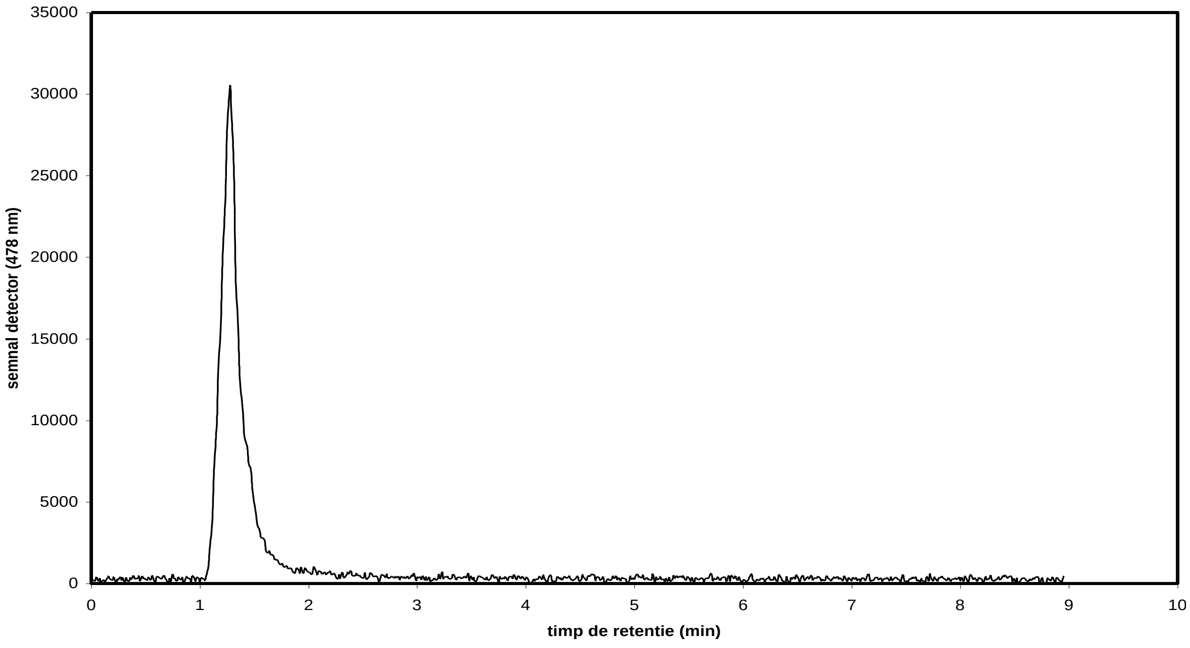


Fig.II.2 i *Cromatograma colorantului* ***(XVIII)*** *(λ=478nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=1mL/min*

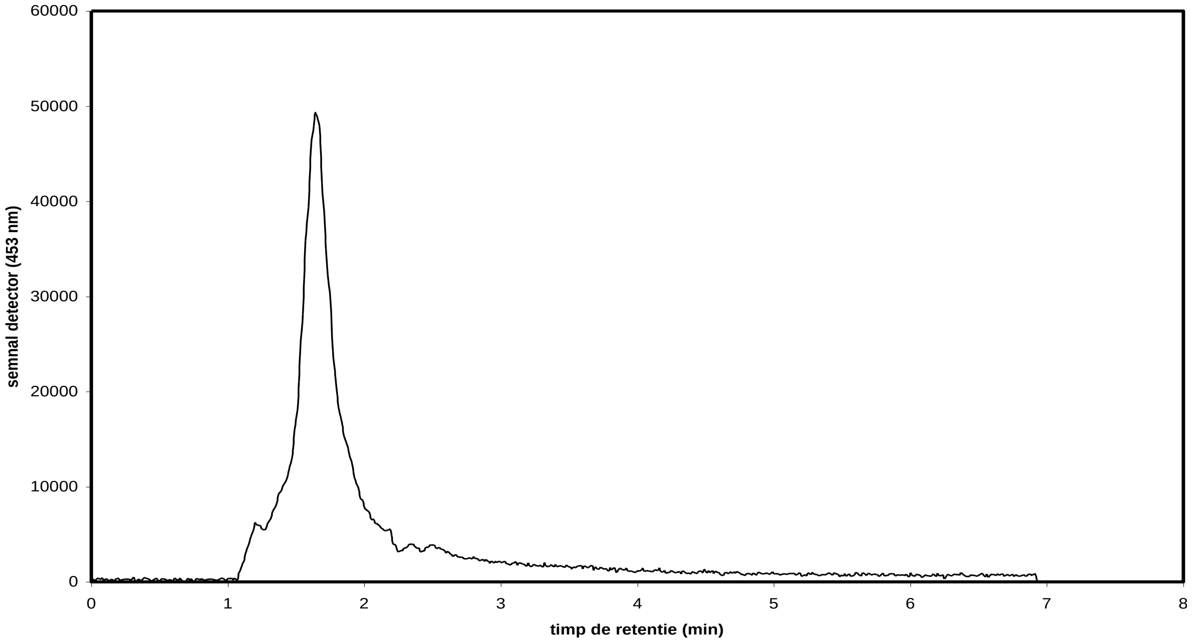


Fig.II.2 j *Cromatograma colorantului* ***(XX)*** *(λ=453nm) eluţie isocratică, metanol apos 83%, v=1mL/min*

Analiza prin spectrometrie de absorbţie în vizibil

Din analiza rezultatelor spectrometriei de absorbţie VIS se poate observa existenţa în cazul tuturor coloranţilor sintetizaţi **(VII-XX)** a unui maxim de absorbţie din domeniul vizibil situat la λ_{max} = 401-541nm.

Este cunoscut faptul că în benzile de absorbţie din domeniul vizibil sunt contopite benzile tuturor tipurilor de tranziţie electronice *($\sigma\rightarrow\sigma^*$; $\pi\rightarrow\pi^*$; $n\rightarrow\pi^*$; $n\rightarrow\sigma^*$),* în timp ce în domeniul ultraviolet fiecare bandă de absorbţie corespunde unui anumit tip de tranziţie.

Compuşii **(IX-XIV)** prezintă maximele de absorbţie cuprinse între 458-470nm, diferenţele extrem de mici înregistrate, reliefând structurile foarte apropiate ale acestora.

Coloranţii **(VII; VIII; XV; XVII)** absorb în regiunea violetă (401-425nm), fapt confirmat de culoarea lor complementară, galben-verde.

Privitor la compuşii **(XVI; XVIII; XX)** aceştia se situează în regiunea galbenă, datorită absorţiei lor în domeniul albastru (454-478nm).

Sarea de diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cuplează cu cei doi acizi hidroxinaftoici (acidul 2-hidroxi-3-naftoic şi acidul 1-hidroxi-2-naftoic) în poziţii de cuplare diferite, de regulile generale de cuplare ale azocomponentelor din seria naftalinei, conducând la coloranţi diferiţi cu maxime de absorbţie situat unul în regiunea verde la 541nm **(XIX)** şi unul în regiunea regiunea albastră la 454nm **(XX)**.

Coloranţii stilbendisazoici sintetizaţi (**VIII-XV; XIX; XX**) au fost analizaţi prin două metode complet diferite, optică şi cromatografică şi anume: spectrometria de absorbţie VIS şi cromatografia de lichide de înaltă presiune.

Comparând pentru coloranţii menţionaţi valorile lungimilor de undă înregistrate prin cele două metode, se observă existenţa unor diferenţe nesemnificative, fapt ce sprijină ideea obţinerii în urma sintezelor efectuate a unor produşi unitari.

Rezultatele spectrometriei de absorbţie VIS efectuate în soluţie apoasă de metanol (50%) sunt prezentate în tabelul **II.11.a** pentru coloranţii azo-stilbenici **(VII-XIII)** şi respectiv în tabelul **II.11.b** pentru coloranţii azo-stilbenici (**XIV-XX)**.

Tabel II. 11a. Rezultatele spectrometriei de absorbţie VIS pentru coloranţii azo-stilbenici **(XIV-XIII)**

Nr.compus	**VII**	**VIII**	**IX**	**X**	**XI**	**XII**	**XIII**
Masa molară (g/mol)	756,54	862,80	931,68	931,68	931,68	1020,58	1020,58
C x 10^5 (mol/l)	9,70	3,43	3,20	3,20	2,68	2,46	2,45
λ_{max}(nm)	408,3	425,4	458,4	466,8	470,5	470,4	462,0
$\lg\varepsilon_{max.}$	3,91	4,53	4,36	4,45	4,49	4,59	4,61

Tabel II. 11b. Rezultatele spectrometriei de absorbţie VIS pentru coloranţii azo-stilbenici **(XIV-XX)**

Nr.compus	**XIV**	**XV**	**XVI**	**XVII**	**XVIII**	**XIX**	**XX**
Masa molară (g/mol)	1020,58	710,62	844,33	976,96	656,56	812,69	812,69
C x 10^5 (mol/l)	2,74	3,83	3,08	4,09	3,58	4,33	2,75
λ_{max}(nm)	468,0	401,4	457,2	420,1	478,0	541,2	454,4
$\lg\varepsilon_{max.}$	4,62	4,44	4,47	4,29	4,52	4,34	4,48

Analiza prin spectrometrie de absorbţie în infraroşu

Benzile caracteristice largi şi intense, situate la 3197-3440cm^{-1} sunt datorate suprapunerii celor corespunzătoare oscilaţiei de valenţă a atomilor de hidrogen din gruparea amino secundară, cu benzile vibraţiei de valenţă a atomilor de hidrogen aromatici şi cu benzile corespunzătoare vibraţiei de valenţă a legăturii grupei hidroxil asociate prin legături de hidrogen [153].

În cazul tuturor coloranţilor a căror componente de cuplare sunt amide N-substituite ale acidului salicilic **(VIII-XIV; XVII)** banda de la 1630-1673cm^{-1} corespunde vibraţiei de valenţă a grupei carbonilice (banda amidică I).

Banda amidă II (δ_{NH} + ν_{CN}) se situează la 1534-1552cm^{-1}, în timp ce banda amidă III (ν_{CN} + δ_{NH}) se regăseşte la 1228-1288cm^{-1}

Banda datorată vibraţiei de deformare (γ_{NH}) pentru gruparea amidică se situează la 678-700cm^{-1}

Este de asemenea de menţionat faptul că în spectrele IR ale compuşilor studiaţi apare şi banda caracteristică a vibraţiei de valenţă asimetrică corespunzătoare grupei sulfonice ($\nu_{SO2}{}^{as}$) la 1168-1260cm^{-1}, cea simetrică ($\nu_{SO2}{}^{s}$) situându-se la 1024-1077cm^{-1}.

În ceea ce priveşte colorantul **(XV)**, guparea amidică primară a salicilamidei din componenta de cuplare este pusă în evidenţă prin: banda amidică I ;($\nu_{C=O}$) situată la 1663cm^{-1} ;banda amidică II (δ_{NH}) situată la 1628cm$^{-1,}$ precum şi prin benzile caracteristice vibraţiei de valenţă a legăturii NH: simetrică ($\nu_{NH}{}^{s}$) de la 3150cm^{-1} şi asimetrică ($\nu_{NH}{}^{as}$) de la 3265cm$^{-1.}$

Prezenţa heterociclului benztiazolic din componeta de cuplare a compusului **(XVII)**, este susţinută de benzile de deformare în plan (δS_k) situate la 1534cm^{-1}, 1446cm^{-1} şi în afara planului (γS_k) la 709cm^{-1}

Apar de asemenea pentru toţi coloranţii sintetizaţi şi benzile caracteristice grupării OH fenolice: (ν_{C-O}) fenolic; între 1168-1233cm^{-1} benzi în general intense; (δ_{OH}) fenolic între 1300-1400cm^{-1},benzi mai largi. În cazul compusului **(XVIII)** este prezentă şi banda largă corespunzătoare vibraţiei de deformare în afara planului (γ_{OH}) situată la 634cm^{-1} [140].

În cazul colorantului **(VII)** prezenţa grupării carboxilice este confirmată de vibraţia de valenţă a grupării carbonilice (νc=o) situată la 1667cm-1 (dimer) şi de cea de la 1595cm^{-1}; 1384cm^{-1} (sare de sodiu). În spectru este prezentă de asemenea vibraţia de deformare în afara

planului a gupării hidroxilice (γOH) aflată la 913cm^{-1}. Pentru cei doi coloranţi înruditi **(XIX; XX)** gruparea carboxilat este pusă în evidenţă prin vibraţia de valenţă a grupării carbonilice ($\nu c{=}o^{as}$) asimetrică, situată în spectru în intervalul 1616-1633cm^{-1} şi cea simetrică ($\nu c{=}o^{s}$) în intervalul 1387-1389cm^{-1}

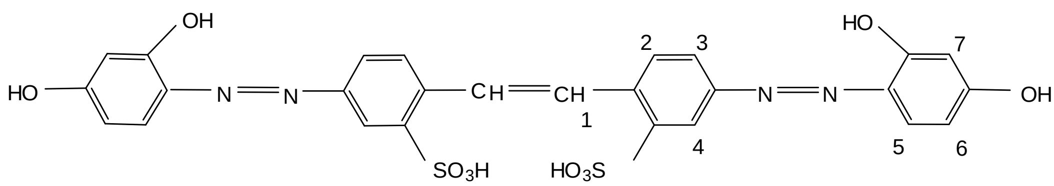
Rezultatele spectrometriei de absorbţie IR obţinute pentru coloranţii azo-stilbenici **(VII-XV, XVII-XX)** sunt prezentate în tabelul **II.12** iar spectrele corespunzătoare se regăsesc în anexa **II**

Tabel II.12. Rezultatele spectrometriei de absorbţie IR pentru coloranţii azo-stilbenici **(VII-XV; XVII-XX)**

Nr. compus	**Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi (fi - foarte intens; i - intens; m - mediu; m-i-mediu-intens; s-m-slab mediu; s - slab; u – umăr; fl-foarte larg, l-larg)**
VII	3431i, 3345i, 3260u,i, 3210u,i, 3061u,m, 2992u,s, 2947u,s 1667fi, 1623fi, 1595u,i, 1486m-i, 1455i, 1384m, 1322s, 1296u,s, 1270m, 1187i,l, 1075m, 913s-m,l, 835m, 667u,s, 635m-i, 438s-m
VIII	3432i, 3300u, 1630m-i, 1592i, 1552i, 1496m-i, 1344m,l, 1288s-m, 1184i, 1072m-i, 910s, 830m, 760m, 715m, 632m,l, 552m, 488m-i
IX	3416s,l, 3353s, 3277s, 3065m, 1635i, 1590i, 1543i, 1447m, 1369s, 1319m, 1228m, 1188m, 1075s-m, 900s, 829s, 744i, 693m-i, 533s-m, 439s
X	3412u,s,l, 3304s-m,l, 3059s-m,l, 1639u,m, 1589i, 1539m-i, 1481m, 1362s, 1300s-m, 1231u-m, 1188i,l, 1072m-i, 912s, 832s, 776s, 747s, 679m, 554s-m,l, 449s
XI	3432i,l, 3260u,s-m, 1635i, 1618i, 1595i, 1550m-i,l, 1496i, 1465s, 1336m,l, 1240u,m, 1192i,l, 1076m-i, 824i, 700s, 520m, 485s, 476s, 420s
XII	3393m,l, 3274m,l, 3061m-i,l, 1636m-i, 1608u,m, 1585i, 1536fi, 1510u,m, 1491u,s-m, 1456s-m, 1434m, 1362s, 1314m,l, 1231u,m, 1187fi,l, 1072m, 901s, 830s-m, 744i, 682m, 558m, 528s, 442s
XIII	3413u,s-m,l, 3302m,l, 3050m,l, 1639u,m, 1585i, 1534i, 1478m, 1417s-m, 1363s, 1330s, 1230u,m, 1188i,l, 1071m, 905s, 831s-m, 774m, 746s-m, 678m, 547m,l, 476s, 441s, 415s
XIV	3414u,m,l, 3307m,l, 3051m,l, 1632u,i, 1606i, 1587u,i, 1545i, 1487i, 1389u,m, 1332m,l, 1228u,i, 1185i,l, 1071m-i, 903s, 820m, 717s, 680s, 558s, 501s-m, 449fs, 411s

Nr. compus	Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi (fi - foarte intens; i - intens; m - mediu; m-i-mediu-intens; s-m-slab mediu; s - slab; u – umăr; fl-foarte larg, l-larg)
XV	3440i,l, 3265u,m, 3150u,m, 3100u,s, 1663i, 1628i, 1600u,m-i, 1578u,s-m, 1492m, 1472m, 1444m, 1280u,m, 1260u,m, 1192i,l, 1090i, 1024i, 903s, 836s-m, 680m, 640i, 544m, 525s-m, 488i, 480m
XVII	3431m,l, 3228m, 3197m, 3059m, 1673i, 1604m-i, 1534i, 1496m, 1473m, 1446i, 1356m-l, 1309i, 1286m-i, 1233m-i, 1208m, 1156m, 1122m, 1098s-m, 1065s, 870m, 784s, 754i, 730m, 709m, 686m-i, 509m, 428s
XVIII	3427i,l, 3255u,m, 3066u,s, 1616i, 1485i, 1457u,s, 1410s, 1325s, 1191i, 1077m, 1024m, 826s-m, 710m, 634m-i,l, 469s, 436s
XIX	3432i,l, 3045u,m, 1616i, 1576u,m, 1564u,m, 1522m-i, 1480i, 1448i, 1384m, 1188fi,l, 1160i, 1012i, 1096m, 860s, 824s-m
XX	3423i,l, 3055m, 3008u,m, 1633i, 1576i, 1526s, 1504s, 1428m-i, 1387m-i, 1307fi, 1255fi, 1208fi,l, 1169fi, 1093s-m, 1067i, 1022i, 859s, 794s, 763i, 627i, 462s, 446s

Spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu prezintă, în cazul coloranţilor cu structura azo-stilbenică sintetizaţi **(VII-XV; XVII-XX)** benzile corespunzătoare elementelor structurale caracteristice componentelor de diazotare şi cuplare.



Schema II.6 Localizarea atomilor pentru spectrul ^{1}H-RMN al colorantului azo-stilbenic **(XVIII)**

Analiza prin spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN)

Evidenţierea în spectrul ^{1}H-RMN al compusului **(XVIII)** a dubleţilor aferenţi H_5-7,56ppm şi H_6-6,19pppm şi a singletului corespunzător H_7-5,75ppm (vezi schema **II.6**) indică, o unică poziţie de cuplare (poziţia *4*) a sării de bis- diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cu 1,3–dihidroxibenzenul (rezorcina).

Este cunoscut faptul că aceasta este o componentă de cuplare deosebit de reactivă, cu o mare tendinţă de formare a dis şi tris-azoderivaţilor.

Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN obţinute pentru colorantul azo-stilbenic **(XVIII)** sunt prezentate în tabelul **II.13** iar spectrul corespunzător în figura **II.3**

Tabel II.13 Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN pentru colorantul azo-stilbenic (**XVIII)**

Nr. compus	**^{1}H-RMN(CD$_3$)$_2$SO)-δ(ppm)**
XVIII	H_1-7,26(d);H_2-7,71(d);H_3-8,00(d);H_4-8,17(s);H_5-7,56(d);H_6-6,19(d);H_7-5,75(s)

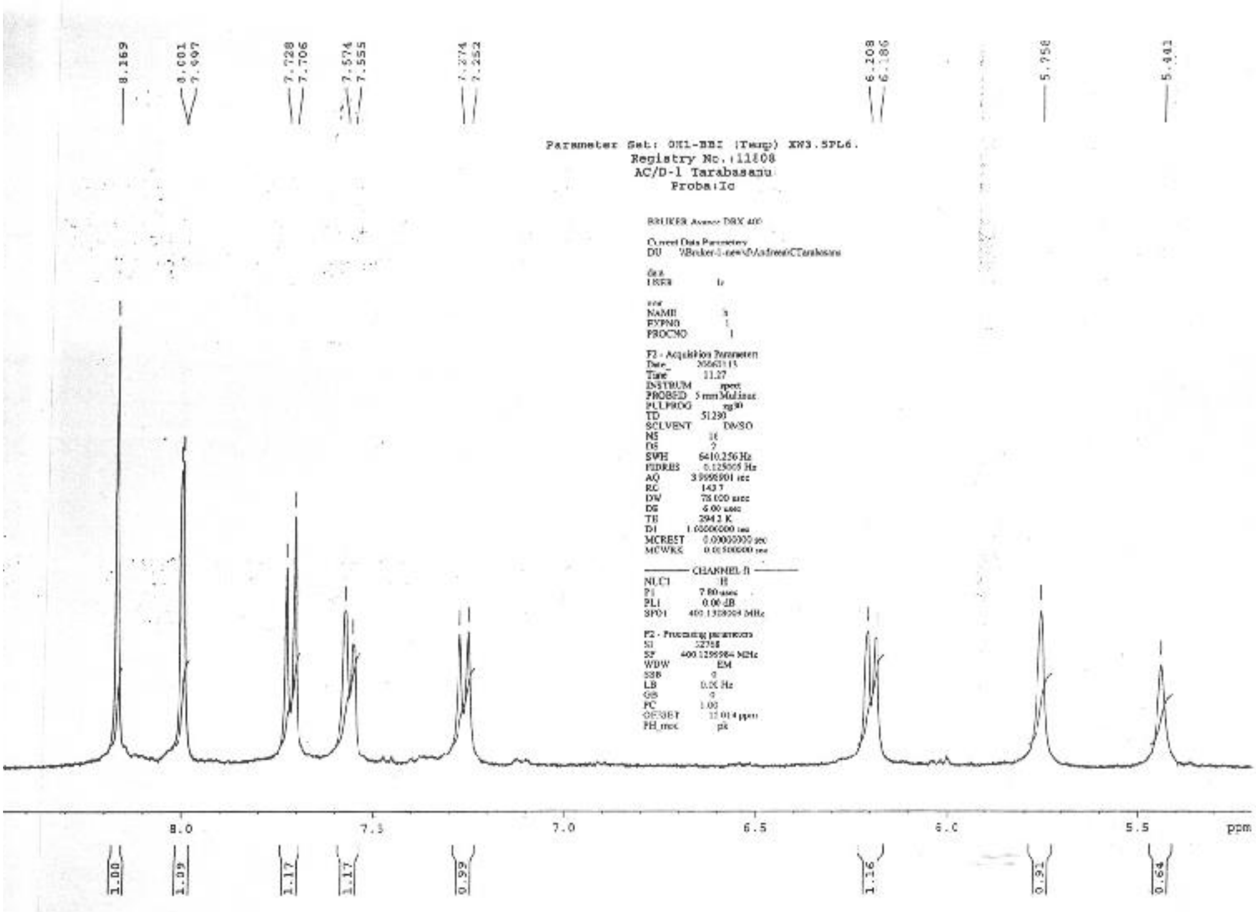
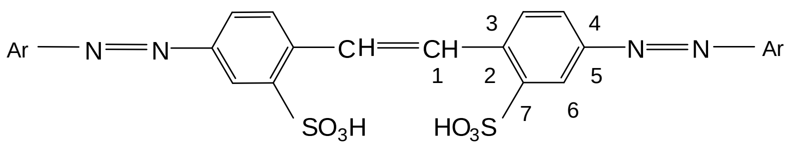
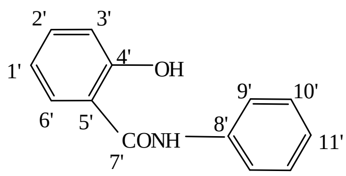
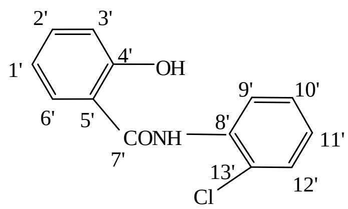


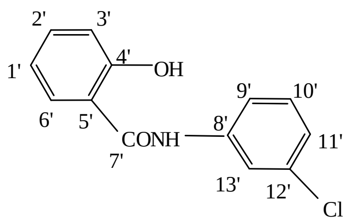
Fig. II.3 Spectrul ^{1}-H-RMN ale colorantului azo-stilbenic **(XVIII)**

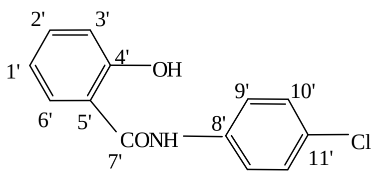


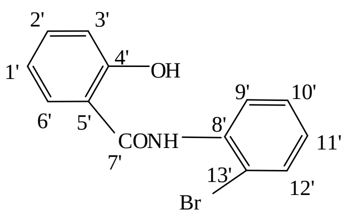
unde componentele de cuplare **Ar** pentru coloranţii azo-stilbenici **(VIII-XV; XIX; XX)** sunt:

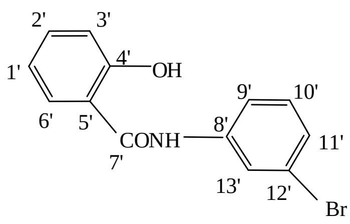

(VIII)

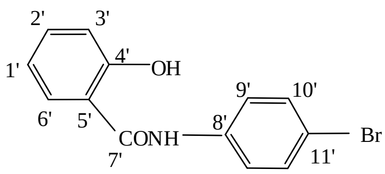

(IX)

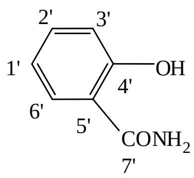

(X)

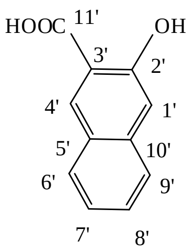

(XI)

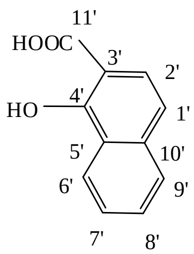

(XII)


(XIII)


(XIV)


(XV)


(XIX)


(XX)

Schema II.7 Localizarea atomilor pentru spectrele ^{13}C-RMN

În spectrele ^{13}C-RMN ale compuşilor studiaţi trebuie menţionate deplasările atomilor de carbon ai grupei stilbenice situate în intervalul 124,45-126,83ppm.

Astfel, semnalele corespunzătoare atomilor de carbon aparţinând grupării carbonamidice secundare din compuşii **(VIII-XIV)** se plasează în intervalul 164,10-166,59 ppm.

În situaţia colorantului **(XV)** deplasarea caracteristică grupării carbonamidice primare se află la valoare mai mare şi anume δ=171,98ppm.

Deplasarea chimică a atomului de carbon purtător al grupării sulfonice, din componenta centrală (acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic), mai dezecranat este cuprinsă în intervalul 135,42-139,91ppm.

Structurile înrudite propuse pentru compuşii **(IX-XI)** care diferă între ele doar prin poziţia atomului de clor grefat pe nucleul aromatic al salicilanilidei (*orto, meta* respectiv *para*), din componenta de cuplare (vezi schema **II.7**) sunt bine susţinute de valorile apropiate ale deplasărilor chimice ale tuturor atomilor de carbon.

Explicaţii asemănătoare se pot aduce şi în sprijinul elucidării structurii compuşilor **(XII-XIV)** în care atomul de clor este înlocuit cu cel de brom.

În ceea ce priveşte coloranţii **(XIX, XX)** deplasările chimice corespunzătoare atomului de carbon aparţinând grupării carboxilice sunt situate la valori apropiate de 171,35ppm şi respectiv 172,98ppm.

În intervalul 156,78-158,22ppm, rezonează şi atomul de carbon purtător al grupării hidroxilice din coloranţii **(IX-XIV)** având drept componente de cuplare amide N-substituite ale acidului salicilic.

Rezultatele spectrometriei ^{13}C-RMN obţinute pentru coloranţii azo-stilbenici **(VIII-XV; XIX; XX)** sunt prezentate în tabelul **II.14**, spectrele corespunzătoare în figura **II.4 a-j** iar cele în detaliu regăsindu-se în **anexa III**.

Tabel II.14. Rezultatele spectrometriei ^{13}C-RMN pentru coloranţii azo-stilbenici**(VIII-XV; XIX; XX)**

Nr. compus	**^{13}C-RMN $(CD_3)_2SO$)-δ(ppm)**
VIII	C_1=124,99;C_3=126,30;C_4 ;$C_{2'}$=127,94;C_5=150,78;C_6=119,45;C_7=135,42;$C_{1'}$=146,41 $C_{5'}$=122,78;$C_{6'}$=123,09;$C_{7'}$=165,99;$C_{8'}$=139,59;$C_{9'}$=119,86;$C_{10'}$=128,74
IX	C_1=125,16;C_2=135,34;C_3;$C_{10'}$=127,80;C_4=123,51;C_6=122,87;$C_{1'}$=146,00;$C_{3'}$=117,13; $C_{4'}$=156,78;$C_{6'}$=119,65;$C_{7'}$=164,10;$C_{8'}$=133,81;$C_{12'}$=129,34;$C_{13'}$=130,66
X	C_1=124,45;C_2=137,25;C_3=126,74;C_4=123,74;C_5=150,18;C_6=120,41;C_7=139,64; $C_{1'}$=146,82;$C_{2'}$=126,31;$C_{3'}$=117,21;$C_{4'}$=158,09;$C_{5'}$=119,34;$C_{6'}$=119,82;$C_{7'}$=166,22 $C_{8'}$=133,71;$C_{9'}$=120,21;$C_{10'}$=130,40;$C_{11'}$=124,01;$C_{12'}$=133,06
XI	C_1=125,20;C_2=136,96;C_3=127,79;C_4=123,21;C_5=150,73;C_6=121,38;C_7=138,11; $C_{1'}$=145,99;$C_{2'}$=126,57;$C_{3'}$=117,11;$C_{4'}$=158,02;$C_{5'}$=119,11;$C_{6'}$=119,66;$C_{7'}$=166,13 $C_{8'}$=133,71;$C_{9'}$=122,32;$C_{10'}$=128,57;$C_{11'}$=129,12

Nr. compus	**^{13}C-RMN $(CD_3)_2SO$-δ(ppm)**
XII	C_1=125,87;C_2=136,59;C_3=127,28;C_4=123,70;C_5=150,31;C_6=120,07;C_7=136,93 $C_{1'}$=146,70;$C_{2'}$=126,85;$C_{3'}$=117,15;$C_{4'}$=156,98;$C_{5'}$=119,07;$C_{6'}$=119,59;$C_{7'}$=164,33; $C_{8'}$=133,85;$C_{9'}$=123,93;$C_{10'}$=128,31;$C_{12'}$=130,59
XIII	C_1=124,46;C_2=137,26;C_3=126,93;C_4=123,04;C_5=150,17;C_6=121,48;C_7=139,91 $C_{1'}$=146,84;$C_{2'}$=126,65;$C_{3'}$=117,20;$C_{4'}$=158,10;$C_{5'}$=119,55;$C_{6'}$=119,76;$C_{7'}$=166,59 $C_{8'}$=139,76;$C_{10'}$=130,70;$C_{11'}$=126,72;$C_{12'}$=123,27
XIV	C_1=125,29;C_2=137,76;C_3=128,09;C_4=123,34;C_5=150,66;C_6=121,93;C_7=138,76; $C_{1'}$=146,55;$C_{2'}$=126,37;$C_{3'}$=117,20;$C_{4'}$=158,22;$C_{5'}$=119,00;$C_{6'}$=119,53 $C_{7'}$=166,44;$C_{8'}$=133,64;$C_{9'}$=122,70;$C_{10'}$=128,69;$C_{11'}$=129,22
XV	C_1=125,55;C_2=134,01;C_3=126,64;C_4=128,24;C_5=150,12;C_6=118,35;C_7=137,14 $C_{1'}$=144,55;$C_{2'}$=127,48;$C_{3'}$=117,35;$C_{4'}$=160,12;$C_{5'}$=119,58;$C_{6'}$=124,45;$C_{7'}$=171,98
XIX	C_1=126,83;C_2=131,38;C_3;$C_{5'}$=128,67;C_4=125,38;C_5=159,03;C_6=122,04;C_7=136,30 $C_{3'}$=108,72;$C_{6'}$;$C_{8'}$=130,63;$C_{7'}$=122,59;$C_{9'}$=126,35;$C_{11'}$=171,35
XX	C_1=124,81;C_2=136,75;C_3=127,71;C_4=128,81;C_7=137,20;$C_{1'}$=146,93;$C_{2'}$=118,45 $C_{3'}$=105,99;$C_{4'}$=160,27;$C_{5'}$=124,02;$C_{6'}$=123,08; $C_{7'}$=126,07;$C_{8'}$=129,53;$C_{9'}$=126,80 $C_{10'}$=130,77;$C_{11'}$=172,98

Deplasările chimice în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi şi variaţia acestora în funcţie de substituenţii grefaţi susţin structurile propuse pentru compuşii studiaţi [154].

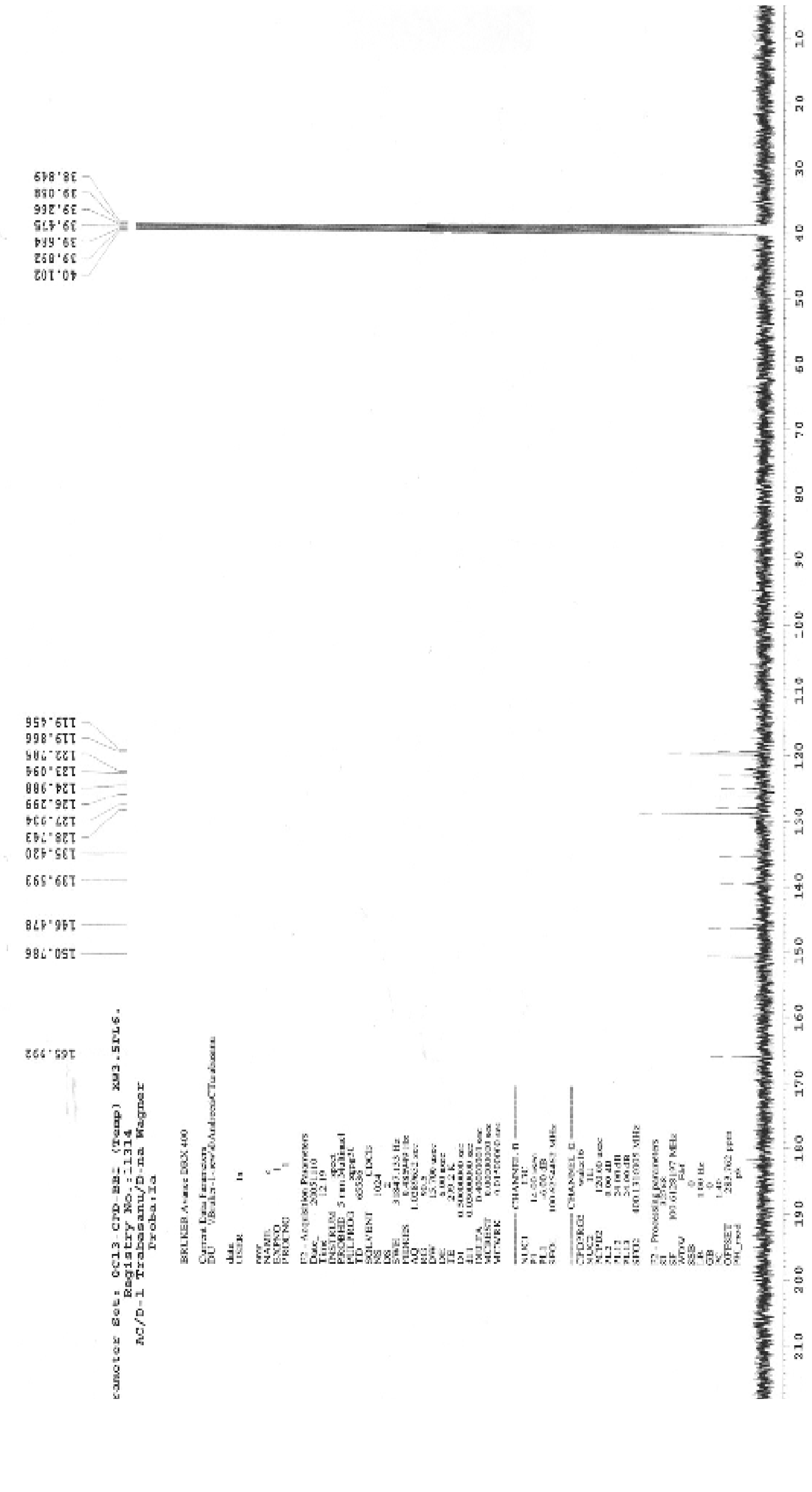


Fig. II.4 a *Spectrul* ^{13}*C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(VIII)***

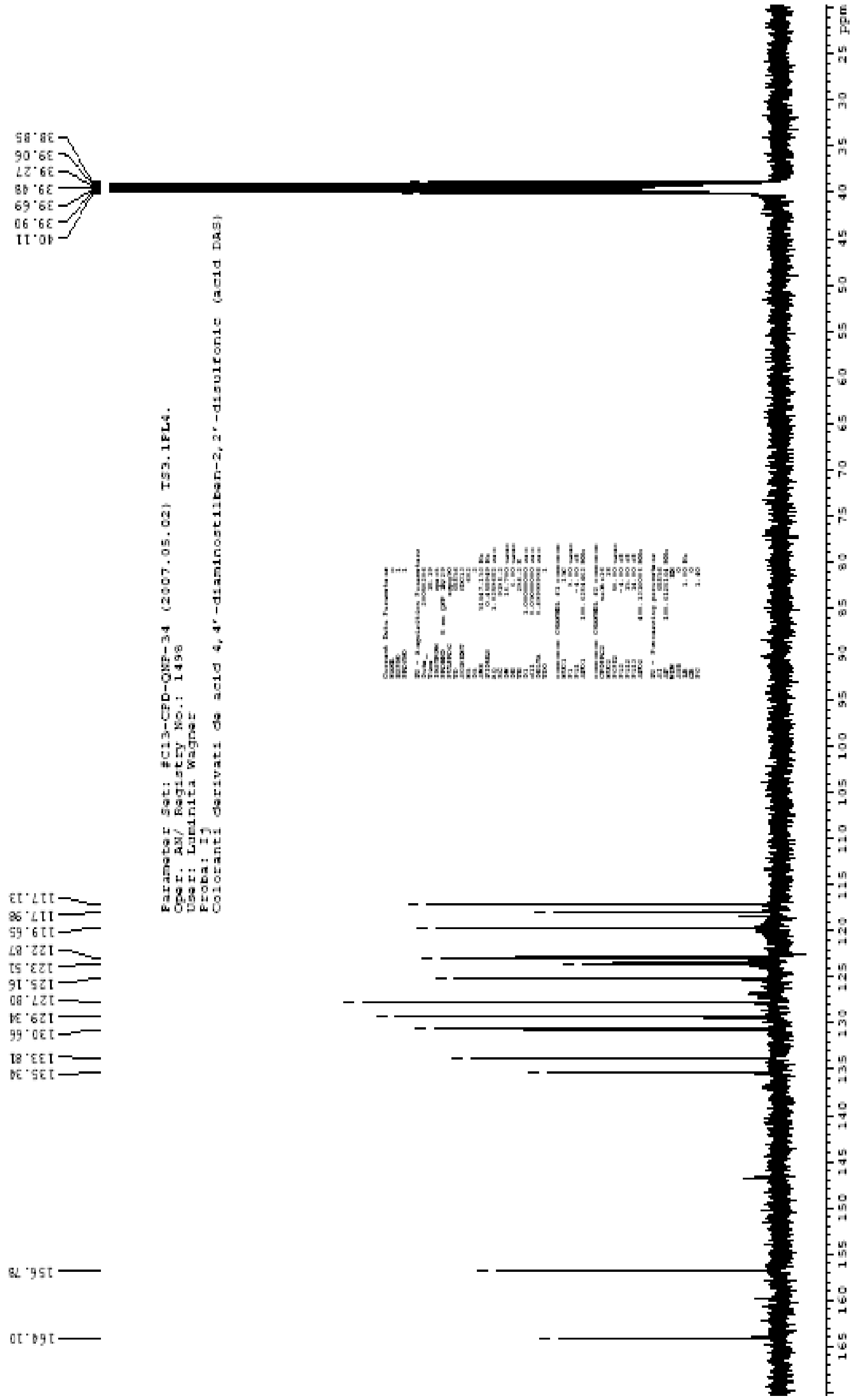


Fig. II.4 b Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic ***(IX)***

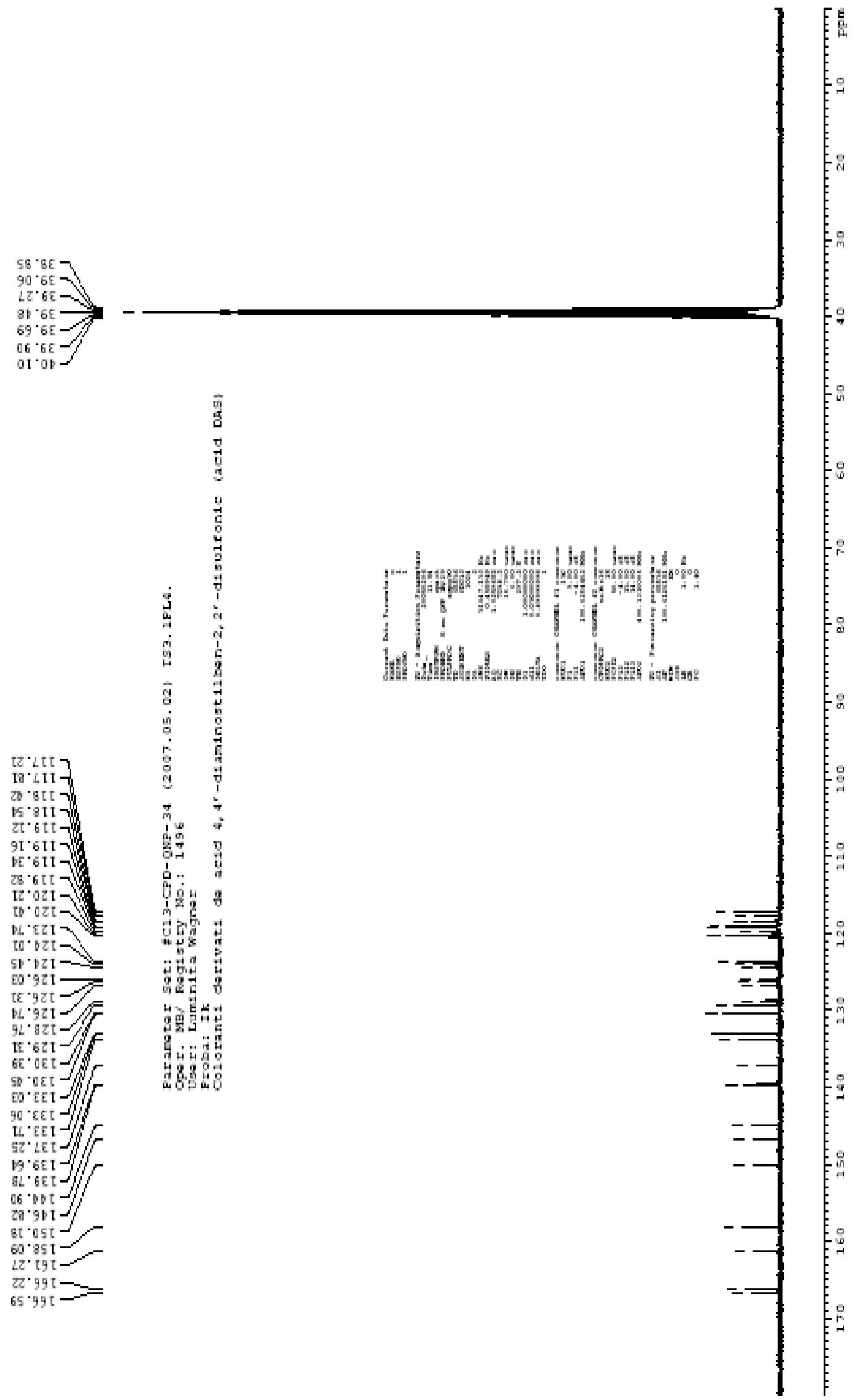


Fig. II.4 c *Spectrul* ^{13}*C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(X)***

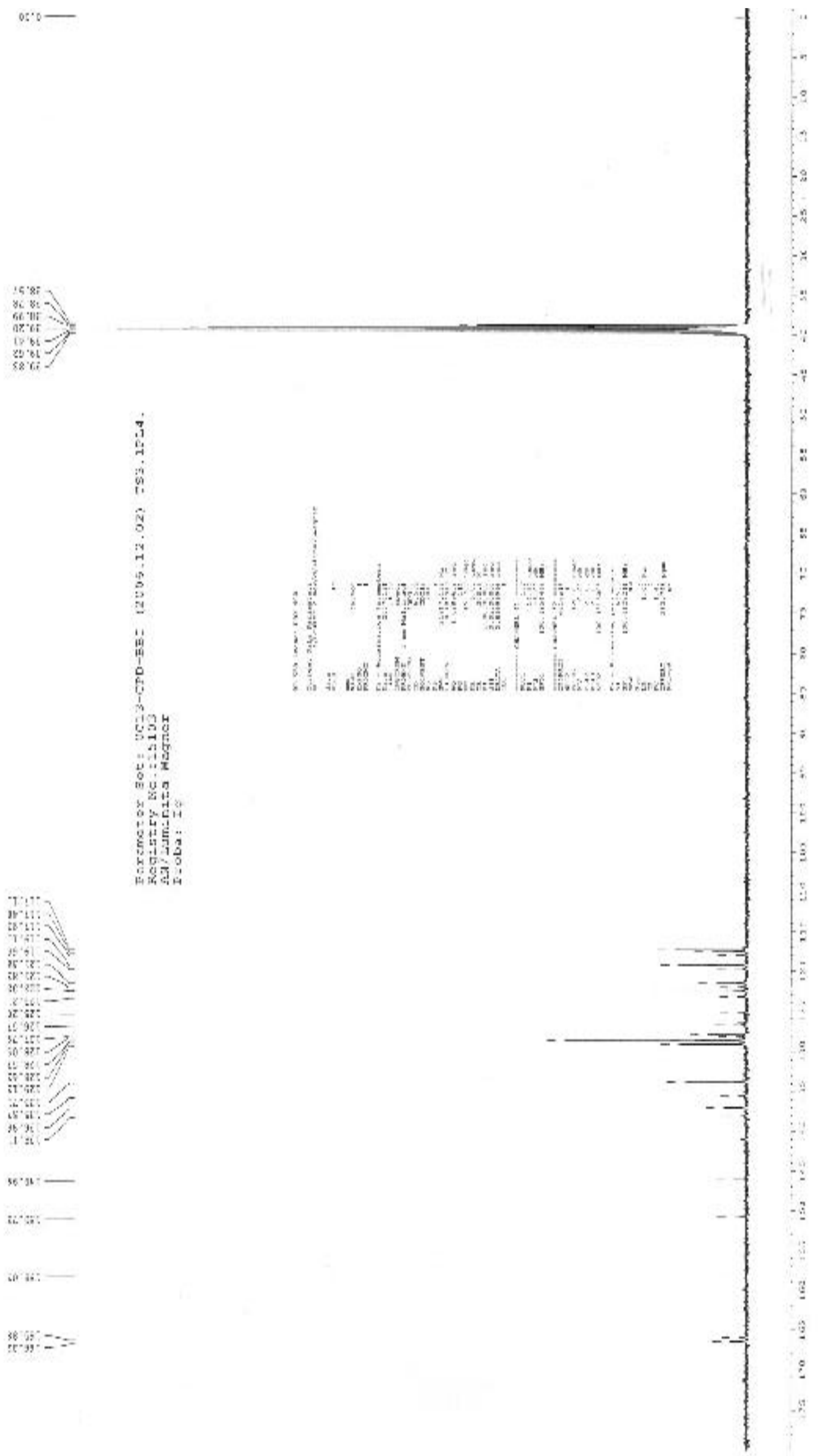


Fig. II.4 d *Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(XI)***

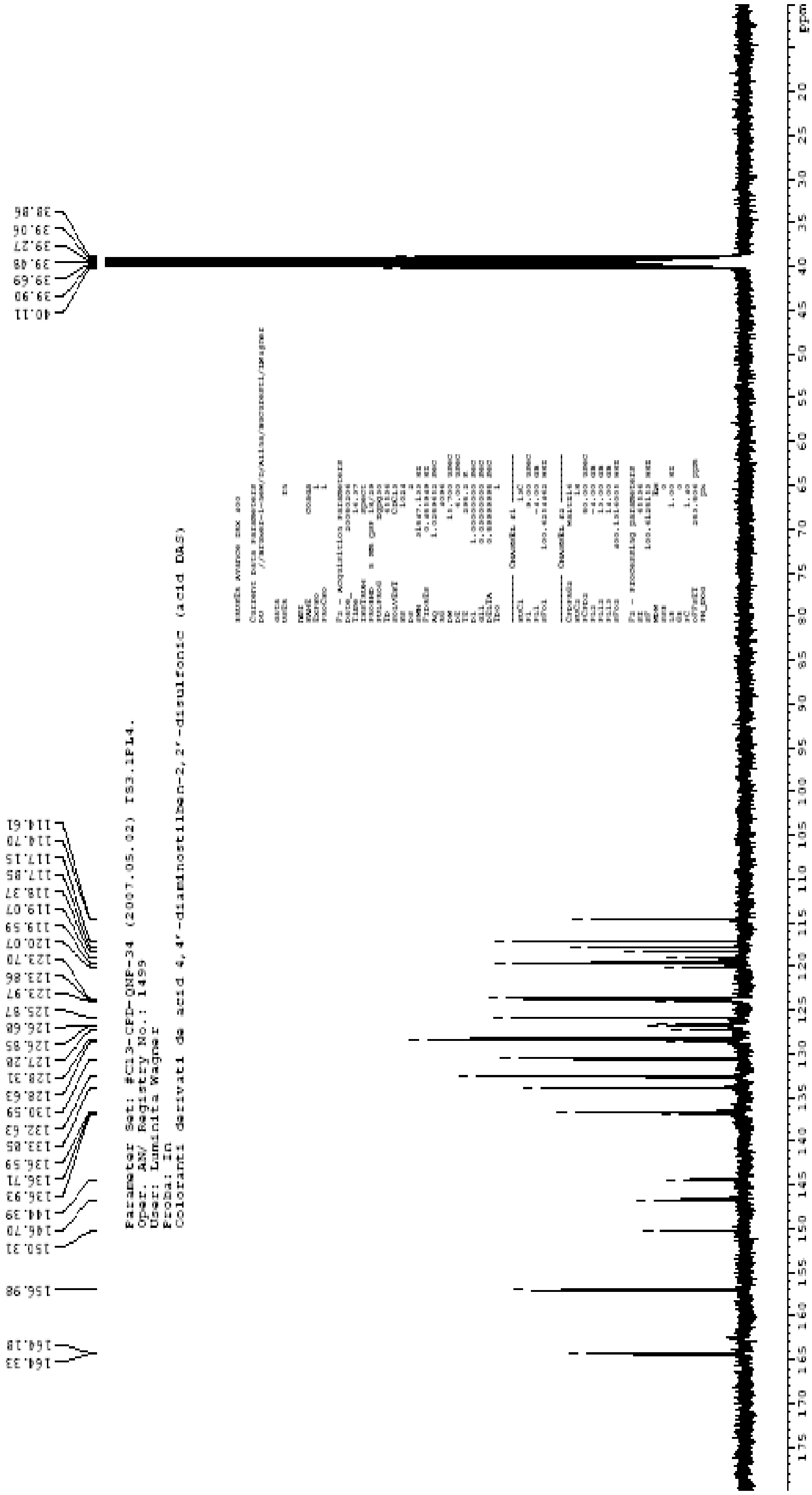


Fig. II.4 e** Spectrul [13]C-RMN al colorantului azo-stilbenic **(XII)

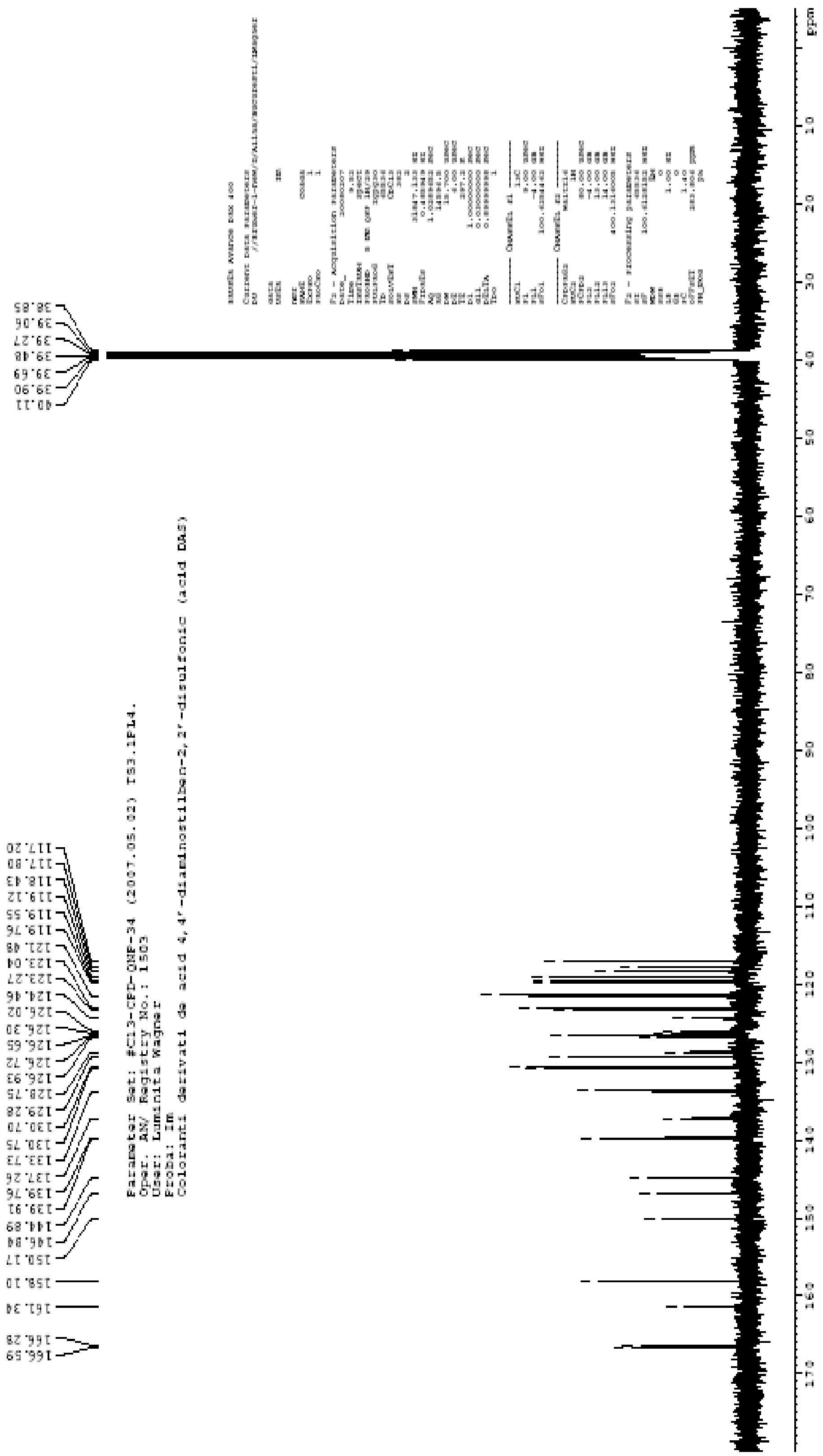


Fig. II.4 f *Spectrul* ^{13}*C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(XIII)***

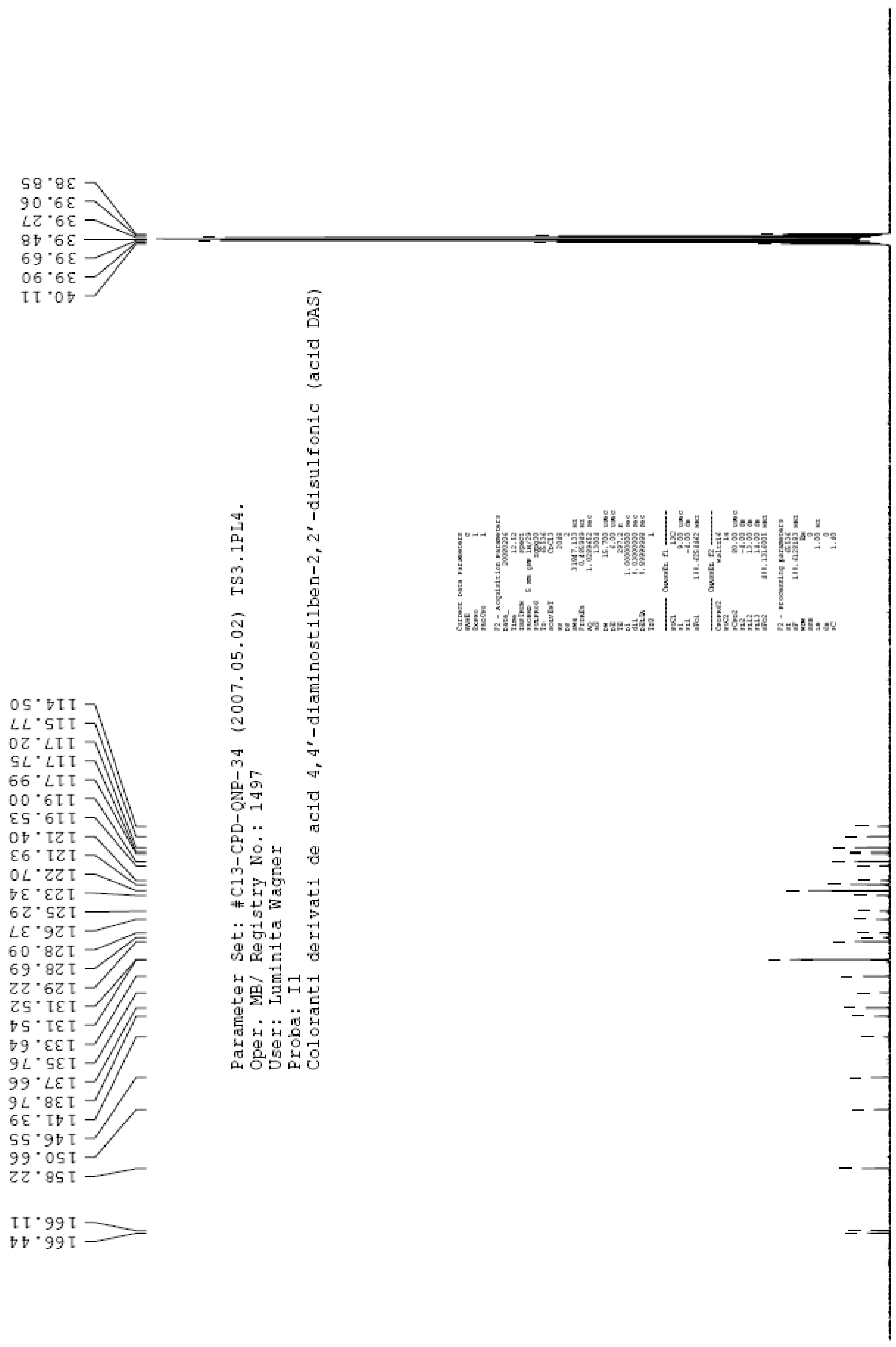


Fig. II.4 g** Spectrul [13]C-RMN al colorantului azo-stilbenic **(XIV)

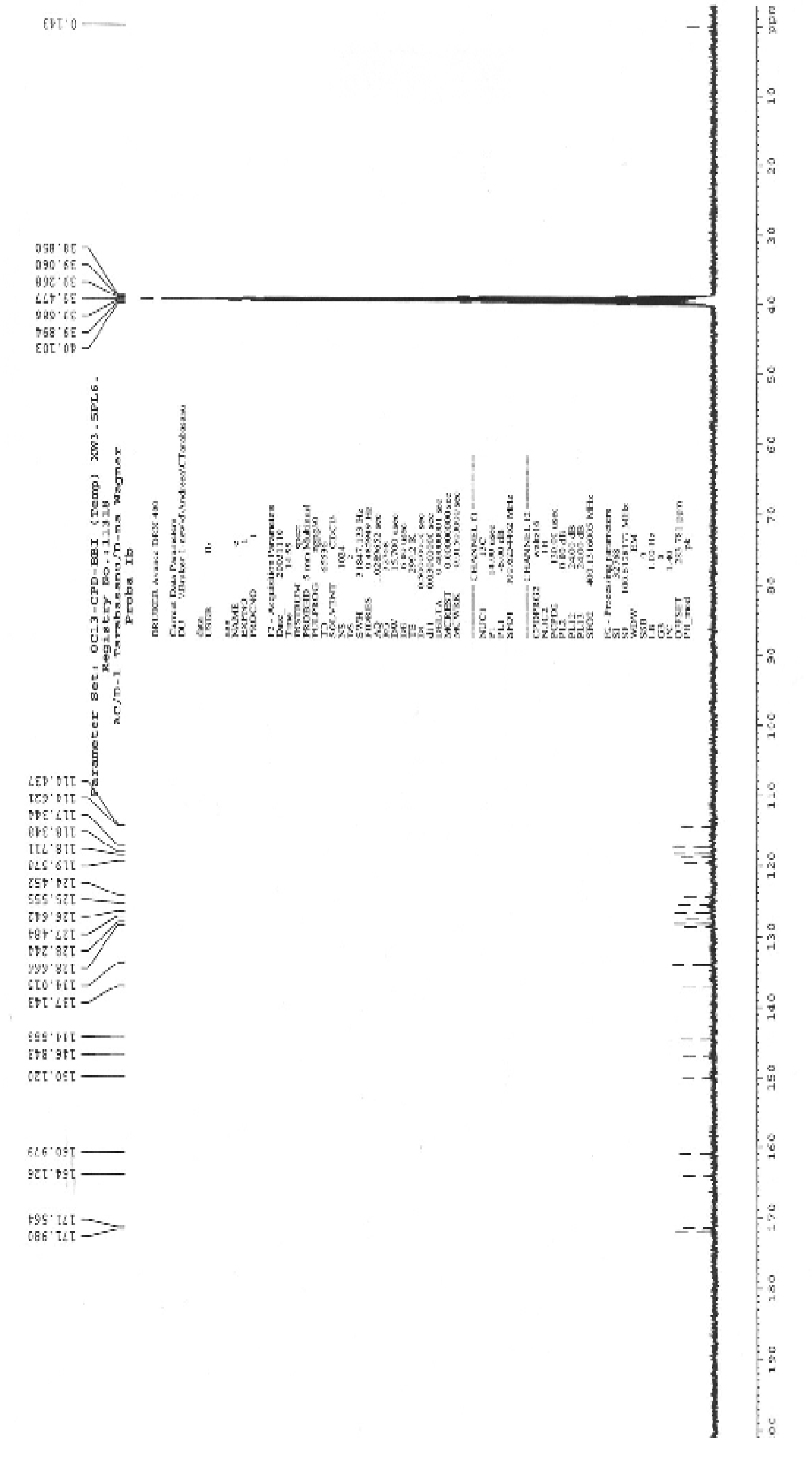


Fig. II.4 h *Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(XV)***

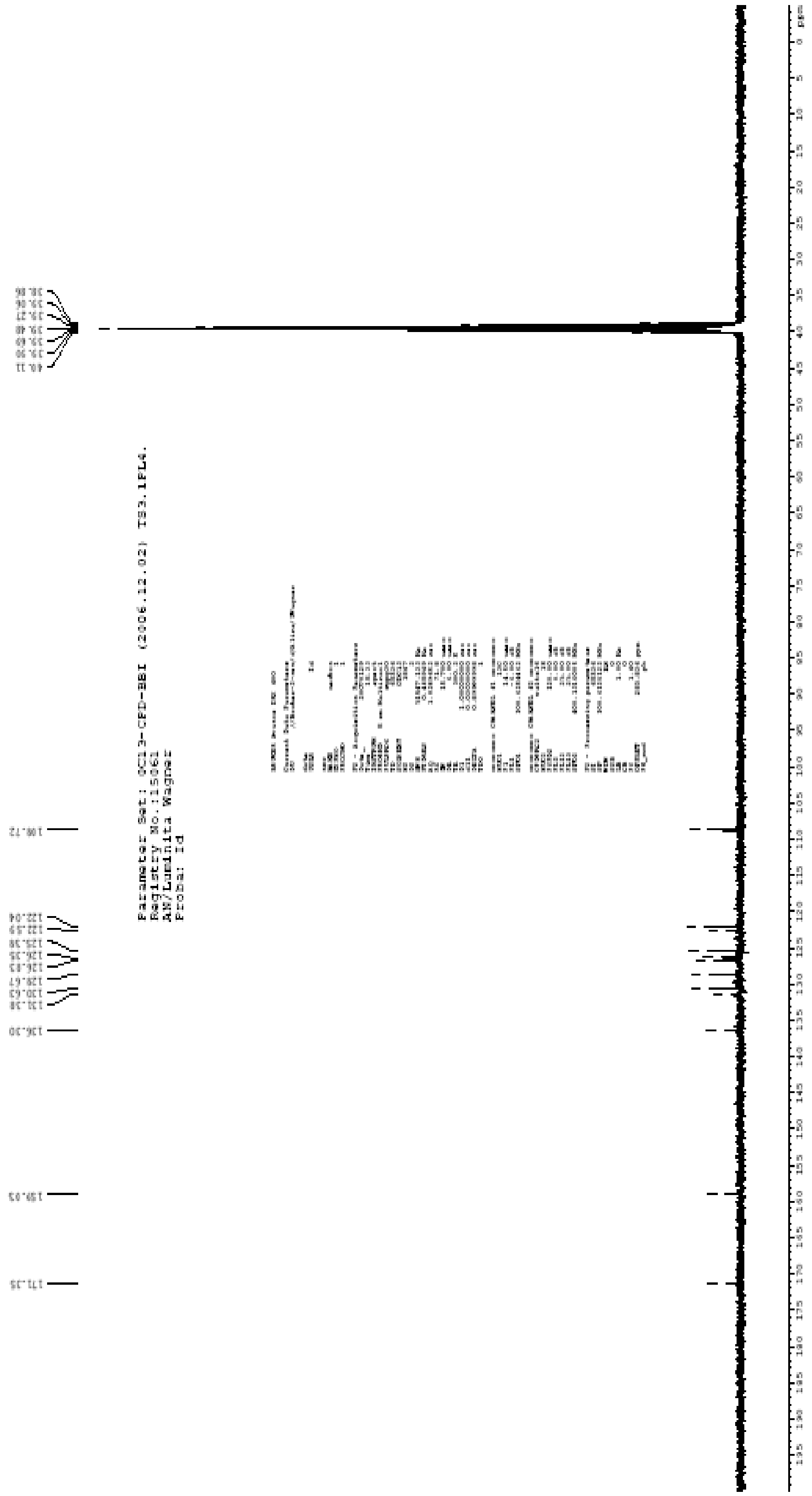


Fig. II.4 i *Spectrul ^{13}C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(XIX)***

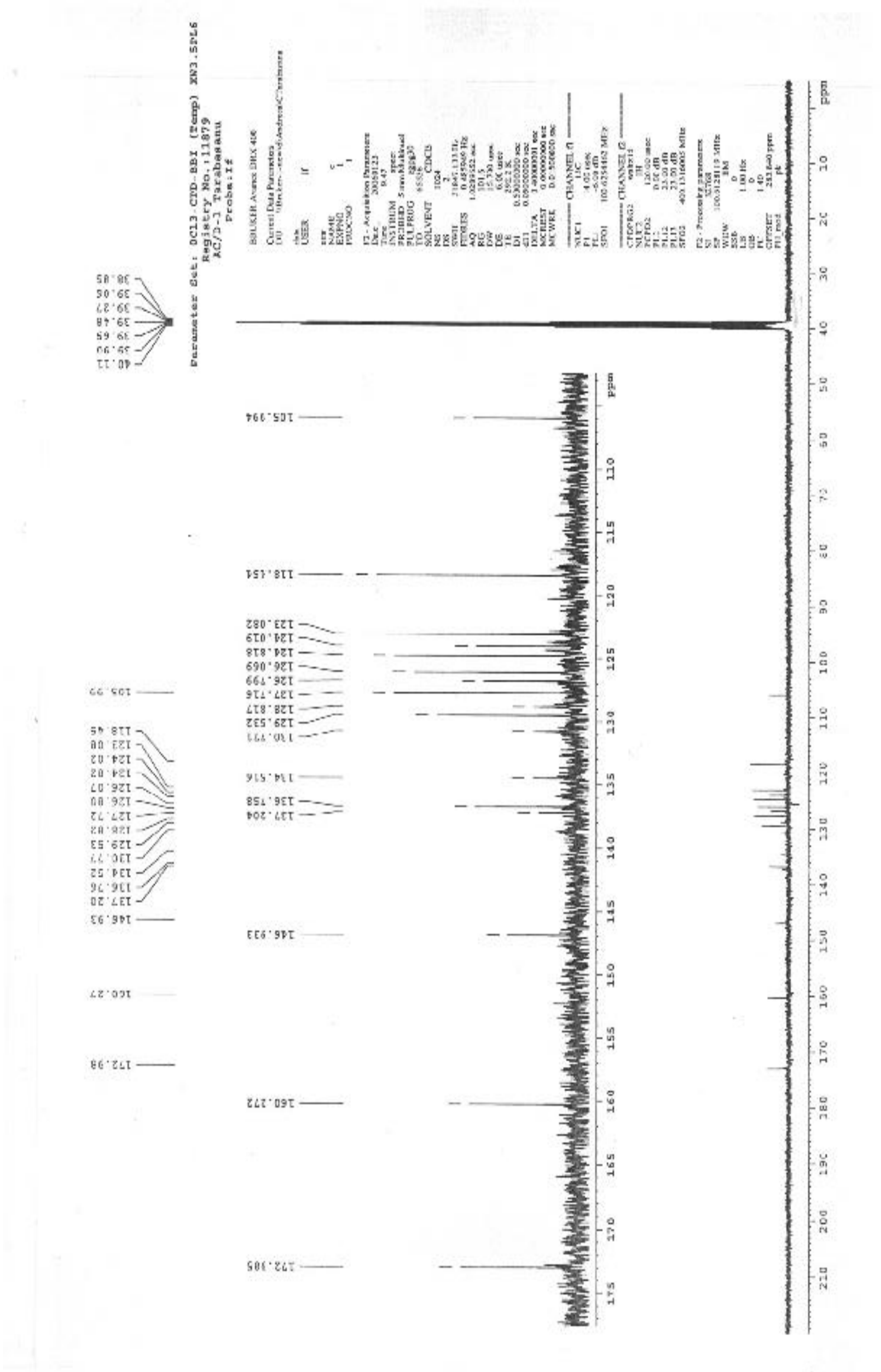


Fig. II.4 j *Spectrul* ^{13}*C-RMN al colorantului azo-stilbenic* ***(XX)***

Analiza prin spectrometrie de masă

Tendinţele clare legate de aflarea unor coloranţi cu proprietăţi tinctoriale superioare şi cu un scăzut impact asupra mediulu înconjurător au condus la necesitatea unor tehnici de analiză spectrometrică de masă, care să confirme structurile cunoscute şi necunoscute atât ale coloranţilor cât şi a produşilor secundari, impurităţilor respectiv a produşilor lor de degradare.

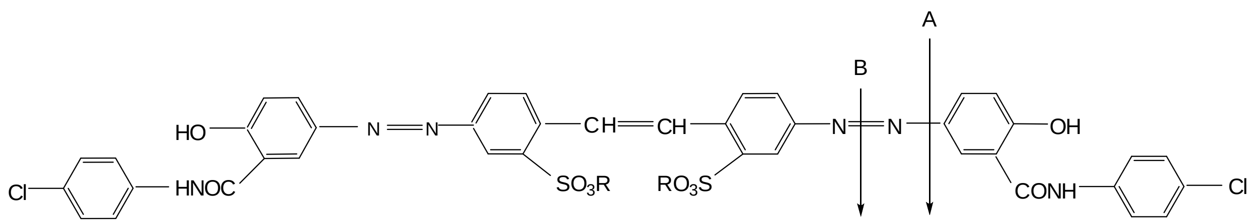
Astfel tehnica *APCI* (atmospheric pressure chemical ionization), [155] este aplicabilă în cazul coloranţilor şi a pigmenţilor caracterizaţi de o polaritate scăzută spre medie, în timp ce *APPI* (atmospheric pressure photoionisation) este aplicabilă coloranţilor nepolari. Se pot aminti şi alte tehnici utilizate în analiza prin spectrometrie de masă a coloranţilor : *MALDI* (matrix–assisted laser desorbtion/ionisation), [156] *FABS* (fast atomic bombardament) [157] etc, însă tehnicile la presiune atmosferică sunt preferate datorită avantajelor pe care le prezintă: posibilitatea cuplării cu cromatografia de lichide, sensibilitate crescută, stabilitatea semnalului obţinut, şi reproductibilitate.

În ceea ce priveşte priveşte tehnica ***ESI** (electrospray ionisation),* aceasta s-a dovedit a fi extrem de potrivită în analiza coloranţilor ionici sau a celor cu caracter foarte polar [158-160].

Analiza prin spectrometrie de masă poate fi condusă în mod ion pozitiv *(IP)* sau în mod ion negativ *(IN).* Coloranţii sintetizaţi posedă atât grupe funcţionale protonabile cât şi grupe funcţionale deprotonabile astfel încât se pot analiza cu succes în ambele moduri de operare.

Doi dintre coloranţii sintetizaţi **(XI** şi **XVI)** au fost analizaţi prin tehnica LC-QESI-MS, în ion pozitiv, *(PI*) cu ajutorul unei coloane Nucleosil C18. Solventul utilizat la separarea cromatografică a celor doi coloranţi a fost acetonitril apos (50%).

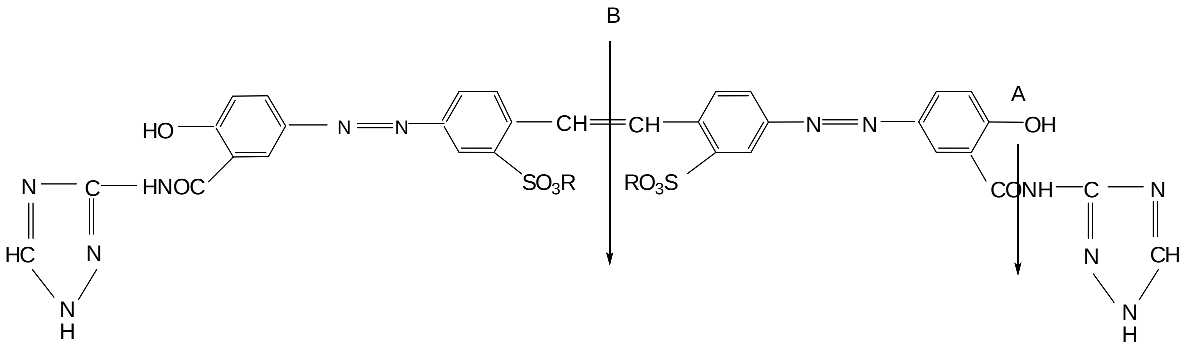
În cazul colorantului **(XI)**, sunt cu uşurinţă observate fragmentele:m/z=1774,8$[M_1{}^{\cdot}]^{+}_2$ (dimer); m/z=931,3$[M_1+2Na]^+$; m/z=955,1$[M_1+3Na]^+$; m/z=887$[M_1{}^{\cdot}]^+$ (pic molecular); m/z=688$[M_2\text{-}A]^+$ (pic de bază); m/z=673,39$[M_2\text{-}B]^+$ (pentru semnificaţia M_1, M_2, A, B vezi schema **II.8**)



R=H=>M_1; R=Na=>M_2

Schema II.8 Structura colorantului azo-stilbenic **(XI)** (mod de scindare)

În cazul colorantului **(XVI)** au fost decelate fragmentele de la : m/z=685,1 $[M\text{-}2SO_3]^+$; m/z=676,3 $[M\text{-}2A]^+$;m/z=339,1$[M_B\text{-}A]^+$ (pentru semnificaţia M, A, B vezi schema **II.9**)



R=Na=>M

Schema II.9 Structura colorantului azo-stilbenic **(XVI)** (mod de scindare)

Spectrele de masă a coloranţilor azo-stilbenici **(XI; XVI)** sunt prezentate în figurile **II.5 a** şi respectiv **II.5 b**. Atât modul redus de fragmentare cât şi formarea aducţilor de sodiu confimă tehnica de lucru ***ESI (IP)***, prin care au fost elucidate structurile celor doi coloranţi **(XI; XVI)**.

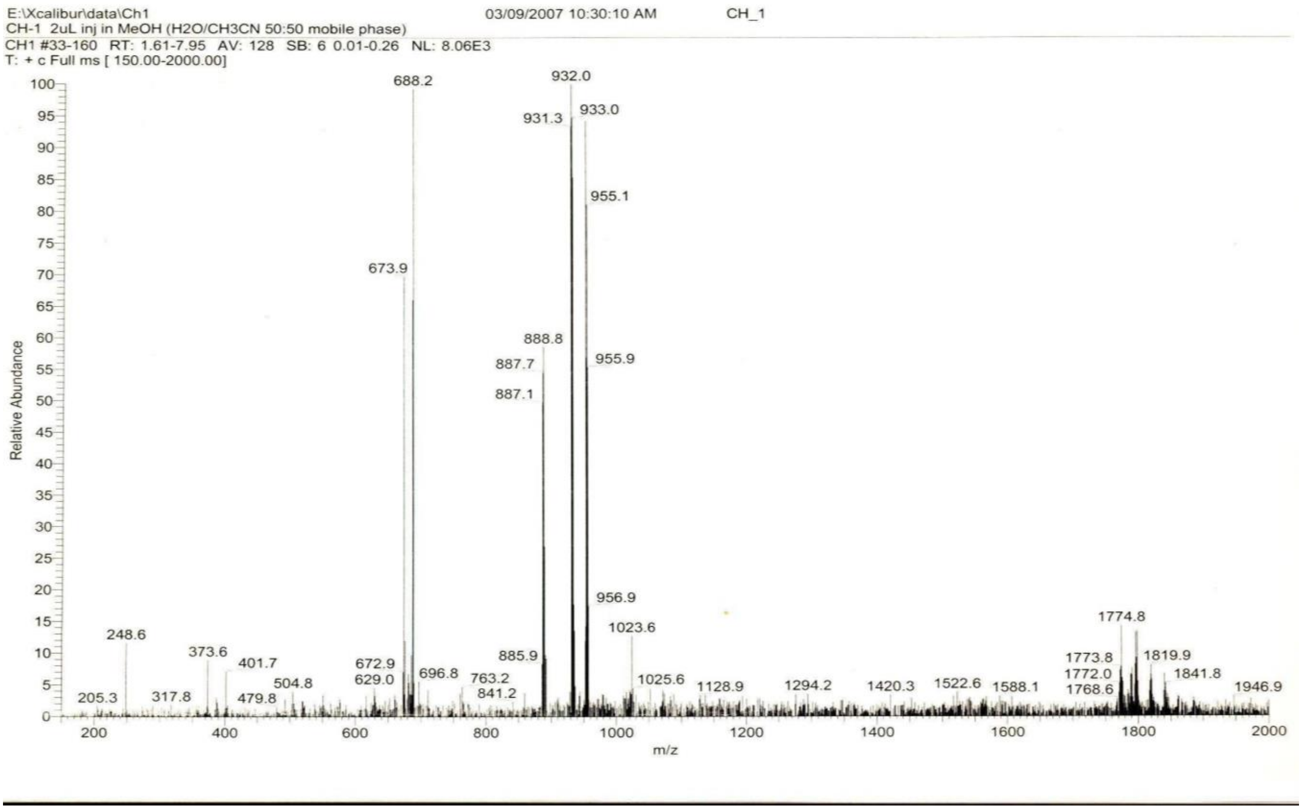


Fig. II 5 a** Spectrul de masă al colorantului azo-stilbenic **(XI)

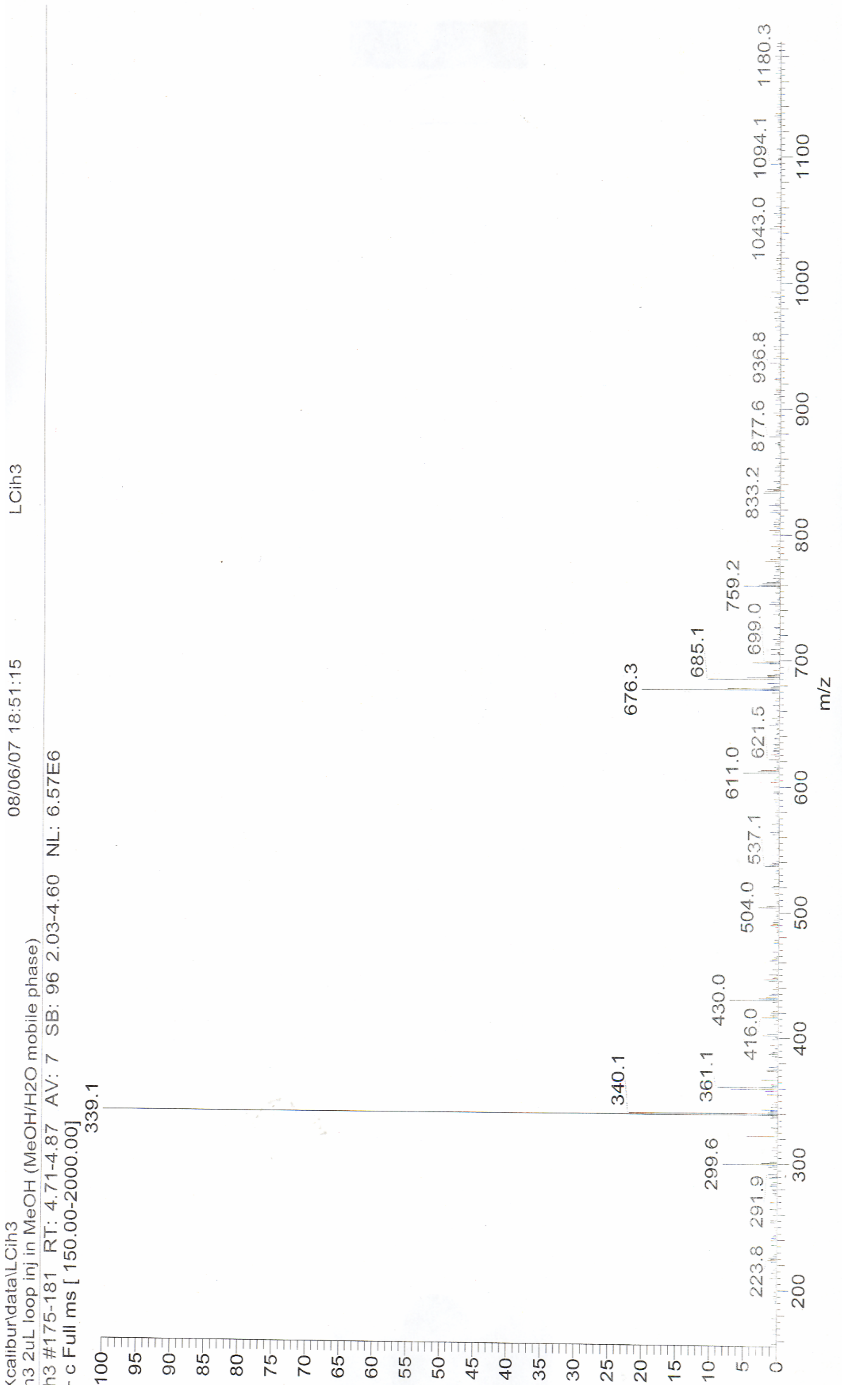


Fig. II.5 b *Spectrul de masă al colorantului azo-*stilbenic **(XVI)**

În concluzie:

- au fost sintetizaţi un număr de *14* coloranţi disazoici direcţi nebenzidinici simetrici **(VII-XX),** dintre care *13 noi*, derivaţi ai acidului 4,4'-diaminostilben-2,2`-disulfonic având drept componente de cuplare: acidul salicilic, salicilamida, amidele acidului salicilic cu: (anilina, *o*-cloroanilina, *m*-cloroanilina, *p*-cloroanilina, *o*-bromoanilina, *m*-bromoanilina, p-bromoanilina, 3-amino-1-H-1,2,4-triazol, 2-aminobenztiazol), 1,3-dihidroxibenzenul, acidul 2-hidroxi-3-naftoic, acidul 1-hidroxi-2-naftoic) [161-167; 178].
- a fost studiată influenţa diferiţilor parametri (raport molar între reactanţi, pH-ul masei de reacţie şi temperatura în etapa de cuplare) asupra reacţiilor de sinteză a coloranţilor mai sus menţionaţi stabilindu-se condiţiile optime de obţinere ale acestora
- coloranţii au fost purificaţi prin recristalizare din amestec dioxan: piridină (90:10) (v/v), separaţi prin cromatografie în strat subţire şi caracterizaţi prin metode fizico-chimice (spectrometrie de absorbţie VIS, de absorbţie IR, spectrometrie ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN şi de masă.) Coloranţii **(VIII-XV; XVIII; XX)** au fost separaţi prin cromatografia de lichide de înaltă presiune.
- cu ajutorul spectrelor de absorbţie în domeniul infraroşu, a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN), precum şi a celor aparţinând spectrometriei de masă au fost elucidate structurile propuse pentru toţi coloranţii sintetizaţi **(VII-XX)**
- rezultatele spectrometriei de absorbţie în VIS, corelate cu cele ale separării prin intermediul cromatografiei de lichide de înaltă presiune, au concluzionat obţinerea unor produşi unitari, **(VIII-XV; XVIII; XX)**

III. APLICAREA PE SUPORT CELULOZIC ŞI PROTEIC A COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI SINTETIZAŢI

III.1 PROCESUL DE VOPSIRE CU COLORANŢI DIRECŢI

Se cunoaşte faptul că în general coloranţii sunt clasificaţi după criterii chimice şi tinctoriale. Criteriile chimice sunt structura de bază, substituenţii şi metodele de obţinere, mai puţin familiare vopsitorului. Criteriile tinctoriale sunt modul de aplicare, nuanţa şi rezistenţele vopsirii adaptate suportului.

Utilizarea unui criteriu unitar pentru clasificarea coloranţilor organici este dificilă datorită diversităţii structurale pe de o parte şi a modalităţilor multiple de aplicare tinctorială pe diferite suporturi, pe de alta parte. Nu există o clasă structurală de coloranţi, care să prezinte o modalitate unică de aplicare, precum nu există o clasă tinctorială care să cuprindă coloranţi dintr-o singură clasă structurală. Rezultă deci că procesul de vopsire implică drept parteneri colorantul şi un suport (frecvent, o fibră textilă), care determină natura şi intensitatea interacţiilor care se stabilesc între aceştia (legături de hidrogen, forţe van der Waals, interacţiuni dipol-dipol, atracţii electrostatice, reacţii chimice etc.), de care trebuie să se ţină seama la clasificarea tinctorială a coloranţilor şi la aplicarea tehnologică corespunzătoare a acestora.

Vopsirea este caracterizată în practica tinctorială prin următorii parametrii tehnici: *nuanţa, intensitatea, uniformitatea şi rezistenţele la agenţii externi.*

Intensitatea vopsirii este o mărime relativă şi convenţională, ce exprimă intensitatea de absorbţie/reemisie a suportului vopsit. Depinde de gradul de acoperire a suportului, respectiv de luminozitatea culorii. În practica tinctorială, se caracterizează prin concentraţia iniţială a colorantului în flotă, exprimată procentual faţă de materialul fibros (%F). Concentraţii de colorant sub 1%F conduc de regulă, la nuanţe deschise, puţin intense, de mai mică absorbţie, cele de 1-3%F sunt considerate medii, iar vopsirile în culori închise necesită concentraţii de 3-5% şi chiar mai mult.

Uniformitatea este proprietatea de a avea aceleaşi caracteristici de culoare (nuanţă şi intensitate) pe întreg articolul vopsit. Cauzele cele mai frecvente ale acestor defecte de vopsire (porţiuni deschise/închise la culoare, benzi regulate sau neregulate, cute sau pete de intensitate diferite) sunt viteza prea mare de vopsire, scurtarea procesului cu eliminarea etapei de egalizare şi hidrodinamica deficitară a flotei în material. Rezistenţele depind de alegerea coloranţilor, a metodelor de vopsire şi a tratamentelor post-vopsire. Rezistenţele la tratamente umede sunt cele mai numeroase şi în această categorie sunt grupate cele la spălare în diverse condiţii; frecare

umedă, fierbere (apă, alcalină), transpiraţie, piuare, aburirie, picături de apă distilată, la apa de mare etc. Cele mai importante sunt cele la spălare în diverse condiţii şi cele la frecare umedă, esenţiale pentru valoarea de întrebuinţare a multor produse textile. Procesul de cedare a colorantului, la tratarea cu o flotă lipsită de colorant, poate fi asimilat desorbţiei, procesul invers vopsirii. Rezultă că rezistenţa la tratamente umede va depinde de aceeaşi factori ca şi vopsirea, care însă vor avea efect invers. Aceşti factori sunt afinitatea, solubilitatea şi masa moleculară a colorantului, difuzia în interiorul fibrei, natura suportului textil şi a flotei de tratare, tăria legăturii colorant substrat, intensitatea de vopsire etc.

Rezistenţa la lumină depinde în primul rând de natura chimică a colorantului fără legătură cu clasele tinctoriale, datorită faptului că decolorarea este o consecinţă a descompunerii fotochimice a acestuia pe suport. Dintre ceilalţi factori ce influenţează rezistenţa la lumină pot fi amintiţi: condiţiile de reacţie, (umiditate, temperatură, oxidanţi), substratul şi condiţiile de vopsire.

Determinarea rezistenţelor se face conform normativelor (naţionale şi internaţionale) [7] Evident că fiecare din aceste rezistenţe are metode şi proceduri specifice menţionate în standarde dar modul de evaluare este acelaşi. Deşi există metode mai precise, chiar dacă mai complicate din punct de vedere tehnic, evaluarea se face astăzi pe baza *scării de gri* pentru marea majoritate a rezistenţelor şi a *scării de albastru* pentru cea la lumină artificială (Xenotest).

Indiferent de culoarea vopsirii (nuanţă şi intensitate) evaluarea se face prin asimilare cu griul corespunzător prin sistemul treptelor. Pentru toate rezistenţele notarea foloseşte 5 trepte de la 1 pentru rezistenţa cea mai mică la 5 pentru rezistenţa maximă, cu excepţia rezistenţei la lumină, care are 8 trepte. Evaluarea utilizează şi trepte intermediare de ex. rezistenţe 4 sau 3-4.

În ceea ce priveşte nuanţa aceasta înglobează şi caracteristicile de puritate şi strălucire. Aceste noţiuni au fost discutate pe larg în cap **I.3** (noţiuni de culoare). Ele sunt mărimi *psihologice* (sau psihofizice), senzoriale conştientizate. Corespondenţa cu mărimile aproximativ echivalente din fizică respectiv din practica tinctorială sunt prezentate în tabelul **III.1**

Metoda clasică tradiţională este cea a mostrelor de vopsire etalon iar metodele moderne asociază acestora măsurătorile instrumentale, cu spectrometre de reflexie computerizate.

Tabel III.1 Caracterizarea culorii

Caracteristică	**Fizică (caracteristică obiectivă)**	**Psihofizică (caracteristică subiectivă)**	**Tinctorială (caracteristică practică)**
Cromatica	Lung. de undă dominantă	Nuanţă	Nuanţă
Puritatea	Puritate de excitaţie	Saturaţie	Claritate
Intensitatea	Luminozitatea	Strălucire	Intensitate

În ceea ce priveşte clasa coloranţilor direcţi aceştia sunt sisteme cromogene de mari dimensiuni, solubilizate cu grupe sulfonice cu structura generală (NaO_3S-Col-SO_3Na). Cromogenul poate fi azoic, stilbenic, ftalocianinic, azinic, sau aminocetonic şi este caracterizat de prezenţa în moleculă a unor mari zone hidrofobe plane şi a mai multor grupe sulfonice plasate periferic. Sunt utilizaţi în general, la vopsirea materialelor celulozice.

Unii dintre coloranţii direcţi, datorită caracterului lor anionic, pot vopsi şi materialele proteice (lâna, mătasea naturală, pielea), din soluţii neutre sau slab acide şi la temperaturi mai ridicate [6, 171-172].

În situaţia de faţă partenerii vopsirii sunt reprezentaţi de: coloranţii direcţi cu structură azo-stilbenică respectiv fibrele textile celulozice (bumbac) şi proteice (lână).

Hidrofilia şi polaritatea suportului pe care este aplicat colorantul are o importanţă deosebită. Din acest punct de vedere atât fibrele celulozice cât şi cele proteice sunt polar-hidrofile.

Parametrii vopsirii suportului textil celulozic cu coloranţi direcţi sunt: programul temperatură-timp, pH-ul, concentraţia, programul de introducere a electrolitului, egalizatorii şi tratamentele finale. Dată fiind afinitatea mică a coloranţilor direcţi pentru suporturile celulozice, nici unul din aceşti parametrii nu este decisiv pentru vopsire, importanţi fiind programul de temperatură şi electrolitul.

Temperatura măreşte vitezele de sorbţie şi difuziune şi reduce afinitatea şi concentraţia în fibră. Din punct de vedere practic, prezintă importanţă dependenţa de temperatură a epuizării şi egalizării. Acestea sunt interdependente, o creştere a uneia antrenează scăderea celeilalte, în cazul coloranţilor direcţi fiind mai importantă epuizarea.

Electrolitul este al doilea parametru de control al epuizării şi al egalizării. Practic nu se poate opera fără el, deoarece are rol important în mărirea atât a afinităţii colorantului cât şi a disponibilităţii substratului celulozic. Mecanismul de acţiune a electrolitului neutru este de scădere a potenţialului vopsirii, combinată cu modificarea gradului de agregare a colorantului. În practică se folosesc clorura şi sulfatul de sodiu [173].

PH-ul flotei de vopsire este în general slab alcalin lucrându-se de obicei la valori cuprinse între 7-9 sau ceva mai mult. Domeniul de lucru este o consecinţă a naturii colorantului, mai puţin a substratului. Principalele efecte ale măririi pH-ului sunt cele de îmbunătăţire a egalizării şi de reducere a epuizării. Alcalinitatea este realizată în general prin adaos de carbonat de sodiu sau fosfat trisodic.

Agenţii de egalizare sunt în general, tenside anionice şi neionice, care acţionează ca agenţi de udare şi de umflare a materialului, respectiv de controlare a agregării coloranţilor şi de menţinere a lor în stare dispersivă.

Diagrama temperatură-timp la vopsirea cu coloranţi direcţi este prezentată în figura **III.1** [7].

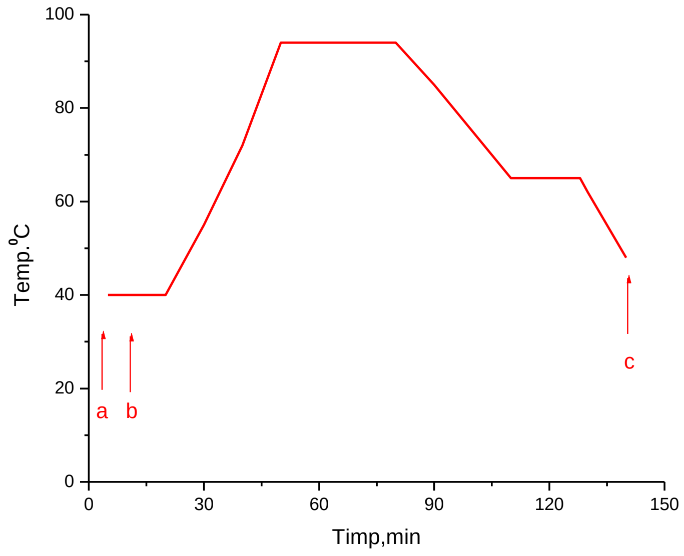


Fig.III.1. *Diagrama* ***temperatură-timp*** *la vopsirea cu coloranţi direcţi (a=electrolit alcalinizat, b=colorant, c=tratamente finale)*

Există coloranţi direcţi care vopsesc şi lâna. În ceea ce privesc condiţiile de vopsire acestea sunt uşor modificate în comparaţie cu cele stabilite pentru vopsirea lânii cu coloranţi acizi (prezentate în continuare).

Parametrii de vopsire ai lânii rămân decisivi pentru performanţele obţinute. Vopsirea lânii depinde de compoziţia flotei, (pH, electrolit, colorant, egalizatori, dispersanţi) şi parametri tehnologici (temperatură, timp, mod de operare).

Temperatura are din păcate efect invers mărind viteza de difuziune, reducând-o pe cea de sorbţie. Practic, ea influenţează în mod diferit adsorbţia, epuizarea şi difuzia funcţie de egalizare şi tendinţa de agregare, de fapt ambele dependente de afinitate.

Aciditatea flotei depinde de clasa de egalizare a colorantului. Coloranţii de afinitate mică şi egalizare bună vopsesc din flote acidulate cu acid sulfuric la pH=2,5-3,5, când substratul e puternic pozitivat. Aciditatea este mai redusă pentru coloranţii de afinitate medie şi anume lucrându-se la un pH=3,5-5. Cei de afinitate mare vopsesc din flote aproape neutre la o valoare a pH-ului de 4,5-6,5, mediul acid realizându–se cu acid acetic. În general sorbţia şi egalizarea depind esenţial de aciditatea flotei.

Electrolitul îmbunătăţeşte afinitatea, egalizarea şi epuizarea dar în măsură dependentă de clasa de coloranţi (de afinitatea lor). El joacă un rol important practic doar la coloranţii cu afi afinitate mică. În practică se folosesc clorura şi sulfatul de sodiu. Diagrama temperatură-timp la vopsirea cu coloranţi acizi este prezentată în figura **III.2** [7].

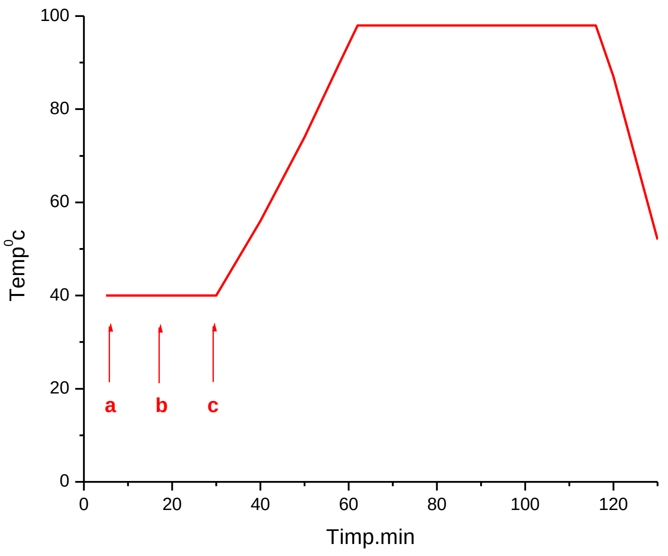


Fig.III.2. *Diagrama* ***temperatură-timp*** *la vopsirea cu coloranţi acizii (a=H_2SO_4 sau CH_3COOH; b=Na_2SO_4; c=colorant).*

Este cunoscut faptul că vopsirea fibrelor celulozice cu coloranţi direcţi, reprezintă de fapt o vopsire în sistem ionic cu ioni de acelaşi semn, iar vopsirea lânii cu coloranţi acizi, o vopsire în sistem ionic cu semn opus, prin urmare vor exista diferenţe între caracteristicile tinctoriale ale vopsirilor substraturilor celulozice respectiv proteice cu coloranţi direcţi.

III.2. APLICAREA PE SUPORT TEXTIL CELULOZIC ŞI PROTEIC A COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI (I-VI)

Aprecierea din punct de vedere tinctorial a coloraţiilor obţinute în urma aplicării pe suporturile textile (bumbac, lână) a coloranţilor stilbendisazoici **(I-VI)** s-a efectuat sub următoarele aspecte:

- măsurători de culoare prin metoda ***CIELAB*** rezultate în urma spectrelor de reflexie (vezi anexa **IV**), pentru epruvetele vopsite din ambele suporturi. Rezultatele analizei de culoare sunt prezentate în tabelele **III.2- III.5**.
- evaluarea caracteristicilor vopsirilor din punct de vedere al nuanţei, uniformităţii şi intensităţii vopsirii;
- determinarea rezistenţelor vopsirilor: rezistenţa la apă, transpiraţie şi frecare. Rezultatele determinărilor efectuate sunt prezentate în tabelul **III.6.** (vezi anexa **V**).

Prin urmare, coloraţiile obţinute în urma aplicării tinctoriale pe suporturi celulozice şi proteice a compuşilor cu structură stilbendisazoică **(I-VI)** au fost supuse unei tratări obiective din punct de vedere al culorii.

În acest sens trebuie precizat faptul că, toate determinările spectrofotometrice reprezintă de fapt valori medii ale acestora (ale înregistrărilor efectuate în trei puncte diferite ale suporturilor textile colorate) şi au fost efectuate la acelaşi observator ***(10º)***, respectiv la trei iluminanţi diferiţi (***D65***-lumina zilei, ***A***-lumina incandescentă, ***F2***-lumina fluorescentă albă rece).

Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra culorilor [145] au fost efectuate măsurători de culoare în sistem ***CIELAB*** pentru coloraţiile obţinute cu fiecare compus în parte **(I-VI)** având ca etalon suportul de aplicare celulozic şi proteic nevopsit. De asemenea, în urma măsurătorilor efectuate în acelaşi sistem s-au comparat culorile vopsirilor obţinute cu compuşii **(II-VI)** considerându-se drept etalon suportul celulozic şi proteic vopsit cu compusul **(I)** (cel mai puţin substituit). Cea de a doua alternativă a avut în vedere stabilirea unei corelaţii între modificările structurale şi influenţa acestora asupra culorii.

Diferenţele de culoare obţinute au fost exprimate şi ca diferenţe de luminozitate (ΔL^*), diferenţe de saturaţie (ΔC^*) şi diferenţe de nuanţă (Δh^o), rezultatele obţinute pot fi reprezentate atât în coordonate rectangulare $(L,^*a^*,b^*)$ cât şi în coordonate cilindrice $(L^*,C,^*h^o)$.

Analizând datele obţinute în tabelule **III.2-III.5** se poate concluziona că în toate cazurile coloraţiilor analizate, diferenţele dintre valorile tristimulus se datorează metameriei cauzate de efectuarea măsurătorilor cu 3 tipuri de iluminanţi (***A, F2*** şi ***D65***).

Conform rezultatelor din tabelul **III.2 şi III.4** diferenţele de nuanţă (Δh^o) cele mai mari se înregistrează în cazul utilizării iluminantului ***D65*** iar cele mai mici în cazul iluminantului ***A***. De asemenea, în cazul tuturor compuşilor studiaţi şi pentru toţi iluminanţii, parametrii a^*, b^* şi Δh^o sunt pozitivi, ceea ce arată o abatere spre portocaliu a mostrelor vopsite faţă de cele nevopsite. Datele din tabelul **III.2** arată că diferenţele totale de culoare (ΔE^*) sunt determinate în principal de diferenţa de saturaţie (ΔC^*), ceea ce era de aşteptat din moment ce mostrele vopsite sunt comparate cu suportul nevopsit iar acestea sunt mult mai saturate în culoare. Din reprezentarea rectangulară rezultă că toate coloraţiile se situează în zona de oranj cu abateri spre verde-albastru în cazul vopsirii cu colorantul **(III)** unde, conform structurii are loc o îmbogăţire în electroni a componentei de cuplare [136].

Analizând datele din tabelul **III.3** se constată că, pentru acelaşi tip de suport şi iluminant, valorile tristimulus (***X, Y, Z***) sunt foarte apropiate de cele obţinute anterior, diferenţele fiind doar în zona măsurătorilor de culoare care furnizează informaţii cu privire la comportarea eşantioanelor vopsite cu compuşii **(II-VI)** faţă de cel vopsit cu colorantul de bază **(I)** (cel mai puţin substituit). Diferenţele de saturaţie (ΔC^*) înregistrate sunt negative fiind o dovadă a faptului că mostrele vopsite cu compuşii **(II-VI)** sunt mai puţin saturate decât cea standard, adică vopsită compusul **(I).** În cazul compusului **(VI)** ce are un rest heterociclic grefat pe componenta de cuplare, vopsirea este mai ternă $(\Delta L^*<0)$ decât cea obţinută cu colorantul **(I)**.

Aspecte asemănătoare, sunt valabile şi în cazul aplicării coloranţilor **(I-VI)** pe suport proteic.

Trebuie menţionat în acest caz, faptul că aşa cum se observă şi din tabelul **III.4**, în urma măsurătorilor de culoare efectuate comparativ cu suportul proteic nevopsit indiferent de iluminant se constată o abatere spre roşu a nuanţei mostrelor vopsite cu coloranţii **(IV-VI)**. De asemenea la valori ale diferenţei totale de culoare *(ΔE^*)* de aceeaşi mărime cu cele înregistrate pentru probele vopsit pe bumbac, se constată diferenţe de luminozitate mai mici *(ΔL^*)*. Şi în acest caz diferenţa de saturaţie *(ΔC^*)* este determinantă, având în vedere faptul că probele mai saturate în culoare sunt comparate cu suportul nevopsit.

Din tabelul **III.5** reiese aşa cum era de aşteptat, că valorile tristimulus (***X, Y, Z***) pentru acelaşi iluminant sunt apropiate de cele din tabelul **III.4**. Diferenţele de saturaţie *(ΔC^*)* înregistrate sunt negative doar în cazul coloraţiilor comuşilor **(III** şi **VI)** (care prezintă substituenţi voluminoşi) fiind o dovadă a faptului că acestea sunt mai puţin saturate decât coloraţia standardului **(I)** (cel mai puţin substituit). De subliniat este obţinerea unor vopsiri mai terne *($\Delta L^*<0$)* indiferent de iluminant, cu excepţia celei obţinute cu colorantul **(III)**.

Deplasarea spre roşu a culorii compusului **(VI)** (ce conţine un rest heterociclic grefat pe componenta de cuplare) după aplicarea pe ambele tipuri de suporturi textile e observată din valorile cele mai reduse ale unghiului tonal *(h^o)* dar şi din analiza tinctorială ce urmează.

Din tabelul **III.6** se observă cu uşurinţă că afinitatea pentru suportul proteic a tuturor compuşilor este mai bună comparativ cu suportul celulozic, intensitatea tip obţinânu-se cu 0,2% colorant pentru suportul proteic faţă de 0,3% colorant pentru cel celulozic.

Legăturile van der Waals pe care le stabilesc aceşti compuşii cu suportul celulozic sunt în principal datorate restului provenit din acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. În cazul colorantului **(III)** împiedicările sterice fiind mai puternice (chiar şi faţă de colorantul **(VI)**, aceste legături sunt slabe. În cazul suportului proteic legarea acestor coloranţi are loc prin legături ionice. Vopsirile tuturor coloranţilor pe ambele suporturi prezintă nuanţe de galben, galben-roşcat.

Flotele reziduale ale vopsirilor au fost mai puţin epuizate pentru suportul celulozic (cea mai bună epuizare a avut-o colorantul **(I)** iar în ceea ce priveşte suportul proteic acestea au fost epuizate pentru coloranţii **(I, II, IV)** şi uşor colorate pentru coloranţii **(V şi VI)**.

În ceea ce priveşte rezistenţele vopsirilor obţinute, acestea sunt bune şi comparabile, încadrându-se în limitele celor obţinute în mod curent la coloranţii direcţi [174, 175] pentru coloranţii **(I, II, IV, V, VI)** şi slabe pentru colorantul **(III)**.

Aşa cum era de aşteptat, rezistenţele umede pentru suportul proteic vopsit sunt cu 1-1½ mai bune decât cele pentru suportul celulozic.

Tabel III.2 Valorile măsurătorilor de culoare pentru vopsirile coloranţilor **(I-VI)** comparativ cu suportul celulozic nevopsit

Nr. compus			I	II	III	IV	V	VI
A	**Valori Tristimulus**	**X**	76,07	76,97	87,09	73,36	76,09	68,32
		Y	58,95	59,54	73,16	57,07	59,74	53,04
		Z	3,22	3,47	11,58	3,70	4,32	4,23
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	80,43	78,93	43,43	74,43	71,77	66,42
		h°	1,30	1,29	1,33	1,29	1,29	1,26
		L*	81,27	81,59	88,52	80,22	81,69	77,90
		a*	21,38	21,72	10,42	20,59	19,57	20,39
		b*	77,54	75,88	42,16	71,53	69,05	63,22
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	76,33	74,80	38,68	70,59	67,71	63,25
		ΔL*	-11,57	-11,25	-4,32	-12,62	-11,15	-14,94
		ΔC*	75,43	73,93	38,43	69,43	66,77	61,42
		Δh°	1,46	1,64	0,68	1,62	1,51	2,11
F2	**Valori Tristimulus**	**X**	64,80	64,95	75,21	61,93	64,55	57,47
		Y	58,32	58,43	70,93	56,06	58,78	51,84
		Z	5,87	6,06	19,72	6,79	8,00	8,00
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	79,79	78,98	46,80	73,20	70,57	63,89
		h°	1,44	1,44	1,49	1,44	1,45	1,42
		L*	80,91	80,97	87,45	79,65	81,17	77,18
		a*	10,31	10,39	3,93	9,35	8,67	9,61
		b*	79,12	78,29	46,63	72,60	70,04	63,17
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	75,31	74,50	41,69	69,04	66,18	60,54
		ΔL*	-11,84	-11,78	-5,30	-13,11	-11,58	-15,57
		ΔC*	74,29	73,48	41,30	67,70	65,07	58,39
		Δh°	3,61	3,63	2,03	3,42	3,26	3,63
D65	**Valori Tristimulus**	**X**	54,66	55,10	65,25	52,81	55,11	49,39
		Y	50,04	50,70	65,22	48,82	51,50	45,57
		Z	9,27	9,75	31,22	10,70	12,58	12,48
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	72,93	72,01	41,66	67,11	64,58	58,96
		h°	1,30	1,31	1,38	1,30	1,31	1,27
		L*	76,09	76,50	84,60	75,34	76,98	73,26
		a*	19,18	18,57	7,84	17,67	16,50	17,56
		b*	70,37	69,57	40,92	64,74	62,43	56,28
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	70,32	69,31	37,83	64,86	64,98	57,77
		ΔL*	-16,44	-16,04	-7,94	-17,19	-15,55	-19,27
		ΔC*	68,09	67,17	36,82	62,27	59,74	54,12
		Δh°	6,10	5,97	3,53	5,86	5,61	6,09

Tabel III.3. Valorile măsurătorilor de culoare pentru vopsirile coloranţilor **(II-VI)** comparativ cu cea a colorantului **(I)** pe suport celulozic

Nr. compus			II	III	IV	V	VI
A	Valori Tristimulus	X	77,83	86,02	73,73	75,92	68,81
		Y	60,80	71,50	57,40	59,64	53,62
		Z	4,05	10,57	3,77	4,34	4,31
	Coordonate cilindrice şi rectangulare	C*	75,01	46,48	74,14	71,53	66,24
		h°	1,29	1,31	1,29	1,30	1,26
		L*	82,27	87,73	80,40	81,64	78,24
		a*	20,43	11,97	20,53	19,47	19,95
		b*	72,18	44,91	71,24	68,63	63,16
	Diferenţe de culoare	ΔE*	6,42	35,45	7,39	9,87	15,74
		ΔL*	0,60	6,06	-1,26	-0,02	-3,43
		ΔC*	-6,39	-34,92	-7,26	-9,87	-15,16
		Δh°	0,25	0,74	0,61	0,23	2,45
F2	Valori Tristimulus	X	66,95	75,43	62,22	64,42	57,96
		Y	59,74	71,55	56,37	58,69	52,44
		Z	7,21	21,09	6,92	8,02	8,14
	Coordonate cilindrice şi rectangulare	C*	74,86	44,29	72,89	70,37	63,87
		h°	1,44	1,50	1,44	1,45	1,43
		L*	81,70	87,75	79,82	81,12	77,54
		a*	9,45	3,06	9,28	8,59	9,22
		b*	74,26	44,18	72,30	69,84	63,20
	Diferenţe de culoare	ΔE*	5,82	37,13	7,90	10,31	17,20
		ΔL*	0,44	6,49	-1,44	-0,14	-3,72
		ΔC*	-5,78	-36,36	-7,76	-10,28	-16,77
		Δh°	0,45	3,77	0,36	0,74	0,90
D65	Valori Tristimulus	X	56,08	64,87	53,09	55,01	49,82
		Y	52,21	64,41	49,14	51,45	46,17
		Z	11,52	29,87	10,91	12,62	12,71
	Coordonate cilindrice şi rectangulare	C*	68,18	43,05	66,82	64,37	58,87
		h°	1,32	1,37	1,30	1,31	1,28
		L*	77,41	84,18	75,54	76,95	73,66
		a*	17,09	8,77	17,56	16,37	17,01
		b*	66,01	42,14	64,47	62,26	56,36
	Diferenţe de culoare	ΔE*	5,81	31,91	7,02	9,47	15,24
		ΔL*	1,00	7,77	-0,87	0,54	-2,75
		ΔC*	-5,60	-30,74	-6,96	-9,41	-14,91
		Δh°	1,19	3,66	0,30	0,90	1,52

Tabel III.4. Valorile măsurătorilor de culoare pentru vopsirile coloranţilor **(I-VI)** comparativ cu suportul proteic nevopsit

Nr. compus			**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**
A	**Valori Tristimulus**	**X**	61,65	62,22	62,07	56,52	58,56	56,00
		Y	47,48	46,53	48,83	43,40	43,88	41,68
		Z	2,28	1,36	4,28	1,98	1,44	2,64
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	78,55	90,73	61,14	77,57	86,47	69,44
		h°	1,30	1,30	1,27	1,30	1,29	1,21
		L*	74,49	73,89	75,35	71,83	72,15	70,65
		a*	20,75	24,61	18,02	20,53	23,88	24,37
		b*	75,76	87,33	58,42	74,80	83,10	65,02
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	62,60	74,75	45,31	62,07	70,79	54,52
		ΔL*	-8,99	-9,60	-8,14	-11,66	-11,34	-12,84
		ΔC*	61,94	74,12	44,53	60,96	69,86	52,83
		Δh°	1,05	1,42	1,94	1,06	1,58	4,09
F2	**Valori Tristimulus**	**X**	51,40	51,57	51,83	47,37	48,61	46,22
		Y	46,27	45,30	46,63	42,48	42,77	40,16
		Z	3,64	2,22	7,04	3,28	2,37	4,70
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	80,27	90,90	62,40	78,51	86,57	67,27
		h°	1,45	1,43	1,42	1,45	1,43	1,37
		L*	73,72	73,09	73,96	71,20	71,40	69,59
		a*	9,50	12,65	9,61	9,72	12,23	13,56
		b*	79,70	90,02	61,66	77,91	85,70	65,89
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	63,21	73,89	45,71	61,93	69,87	51,66
		ΔL*	-9,42	-10,05	-9,19	-11,94	-11,75	-13,56
		ΔC*	62,34	72,97	44,47	60,58	68,64	49,34
		Δh°	4,60	5,74	5,25	4,75	5,68	7,13
D65	**Valori Tristimulus**	**X**	43,70	43,59	45,18	40,12	41,10	39,55
		Y	40,30	38,44	42,53	36,67	36,33	34,81
		Z	6,06	3,72	11,86	5,37	3,86	7,54
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	72,98	83,86	56,34	71,62	79,71	62,16
		h°	1,34	1,30	1,31	1,32	1,30	1,21
		L*	69,68	68,34	71,23	67,03	66,77	65,60
		a*	16,91	22,34	14,55	17,50	21,65	21,87
		b*	70,99	80,83	54,43	69,45	76,71	58,18
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	59,12	70,19	42,77	58,50	66,51	50,55
		ΔL*	-12,76	-14,10	-11,21	-15,42	-15,68	-16,84
		ΔC*	57,24	68,11	40,60	55,87	63,96	46,41
		Δh°	7,54	9,37	7,43	7,90	9,33	10,85

Tabel III.5 Valorile măsurătorilor de culoare pentru vopsirile coloranţilor **(II-VI)** comparativ cu cea a colorantului **(I)** pe suport proteic.

Nr. compus			II	III	IV	V	VI
A	**Valori Tristimulus**	**X**	62,41	61,36	56,85	58,66	55,14
		Y	47,27	48,04	43,61	43,91	40,83
		Z	1,54	4,05	1,87	1,42	2,55
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	88,31	62,18	79,27	86,80	69,56
		h°	1,31	1,27	1,31	1,29	1,20
		L*	74,36	74,85	71,96	72,17	70,06
		a*	23,00	18,57	20,70	24,04	24,89
		b*	85,26	59,35	76,52	83,41	64,95
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	9,39	16,91	2,71	8,26	12,57
		ΔL*	-0,23	0,26	-2,63	-2,43	-4,54
		ΔC*	9,37	-16,76	0,32	7,86	-9,38
		Δh°	0,64	2,25	0,55	0,78	7,02
F2	**Valori Tristimulus**	**X**	51,92	52,03	47,66	48,69	45,43
		Y	46,12	46,97	42,72	42,79	39,29
		Z	2,50	7,18	3,08	2,34	4,57
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	89,11	62,10	80,26	86,89	67,07
		h°	1,44	1,42	1,45	1,43	1,36
		L*	73,62	74,17	71,36	71,41	68,96
		a*	11,27	9,18	9,82	12,36	14,07
		b*	88,39	61,42	79,65	86,01	65,58
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	8,61	18,50	2,45	7,04	15,70
		ΔL*	-0,18	0,37	-2,44	-2,39	-4,84
		ΔC*	8,60	-18,40	0,24	6,39	-13,43
		Δh°	0,39	1,84	0,04	1,71	6,54
D65	**Valori Tristimulus**	**X**	43,92	44,24	40,32	41,15	38,88
		Y	39,43	40,91	36,77	36,31	33,98
		Z	4,09	11,06	5,05	3,81	7,30
	Coordonate cilindrice si rectangulare	**C***	81,91	57,16	73,26	80,00	62,15
		h°	1,32	1,28	1,33	1,29	1,20
		L*	69,06	70,11	67,10	66,76	64,94
		a*	20,22	16,64	17,79	21,87	22,58
		b*	79,38	54,69	71,07	76,96	57,90
	Diferenţe de culoare	**ΔE***	8,72	16,49	2,65	7,91	15,01
		ΔL*	-0,66	0,39	-2,62	-2,97	-4,78
		ΔC*	8,66	-16,09	0,02	6,76	-11,10
		Δh°	0,76	3,60	0,41	2,85	8,91

Tabel III.6. Rezistenţele vopsirilor pe suport celulozic şi proteic cu coloranţii **(I-VI)**

Număr compus		**I**		**II**		**III**		**IV**		**V**		**VI**	
		lână	**bbc**	**lână**	**bbc**	**lână**	**bbc**	**lână**	**bbc**	**lână**	**bbc**	**lână**	**bbc**
Nuanţă		galben	galben	galben +	galben	galben ++	galben ++	galben +	galben	galben ++	galben +	galben +++	galben +++
Uniformitate		bună	bună	medie	bună	slabă	slabă	medie	medie	medie	medie	slabă	slabă
Intensitate tip (%)		0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3
Rezistenţa la apă	**modificare nuanţă**	5	4-5	5	4-5	3	2-3	5	4-5	5	4-5	5	4-5
	cedare lână	5	4	5	4	3	2	5	4	5	4	5	4-5
	cedare bumbac	5	4	5	4	2-3	2-3	5	4-5	5	4-5	5	4-5
Rezistenţa la transpiraţie acidă	**modificare nuanţă**	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	3	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	cedare lână	4	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4	4
	cedare bumbac	5	3-4	5	3-4	4-5	3	5	4	5	4	5	4
Rezistenţa la transpiraţie alcalină	**modificare nuanţă**	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	3	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	cedare lână	4	4	4	4	3	2-3	4-5	4	4	4	4	4
	cedare bumbac	4-5	3	4-5	3-4	2-3	2-3	5	3-4	4	3-4	4	4-5
Rezistenţa la spălare 40^0C	**modificare nuanţă**	4-5	4	4-5	4	2-3	2	4	4	4-5	4	4	4-5
	cedare lână	4-5	4-5	4-5	4-5	3	2-3	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	cedare bumbac	3	2-3	3-4	3-4	3	2-3	3	3	3-4	3	3-4	3-4
Rezistenţa la frecare uscată	**cedare bumbac**	3	5	5	5	4	3	5	5	5	5	4-5	5
Rezistenţa la frecare umedă	**cedare bumbac**	3	5	4-5	4-5	3-4	3	4-5	4-5	4-5	5	4	5

1-rezistenţă foarte slabă; 2-rezistenţă slabă; 3-rezistenţă medie; 4-rezistenţă bună; 5-rezistenţă foarte bună
+mai roşu, ++mult mai roşu,+++foarte roşu

III.3 FACTORII CE INFLUENŢEAZĂ CULOAREA

Deoarece noţiunea de culoare a fost prezentată în subcapitolul **I.3.** în continuare se va insista doar asupra aspectelor, care au fost studiate în urma aplicării pe suport celulozic a coloranţilor stilbendisazoici **(VII-XVI; XVIII-XX)**.

Termenul de *metamerism* este folosit pentru a descrie fenomenul observat când două suprafeţe au o culoare similară într-un set de condiţii, dar diferă în altul. Se ştie că el apare deoarece

coeficienţii cromatici ***X, Y, Z*** ai unei suprafeţe colorate depind de trei factori; culoarea iluminantului, sensibilitatea spectrală a detectorului şi reflexia spectrală a suprafeţei.

Cel mai uzual este metamerismul iluminantului. Dacă două suprafeţe colorate au aceleaşi curbe de reflexie, culoarea lor este identică, independent de iluminarea sub care sunt văzute

Dacă ele însă au curbele de reflexie diferite, pot apare având aceeaşi culoare sub un tip de iluminare, de exemplu la lumina solară şi diferită sub un alt tip de iluminare de exemplu la lampa incandescentă. Fenomenul este datorat faptului că cele două suprafeţe colorate pot stimula toţi cei trei centri de excitare ai ochiului în aceeaşi măsură sub o iluminare specifică, dar nu sub o sursă de lumină diferită apărând în primul caz identice, iar în al doilea caz diferite [116].

Culorile ce apar aceleaşi sub un iluminant şi diferite sub altul se numesc metamerice sau condiţional egale. Figura **III.3** prezintă un exemplu de două astfel de culori metamerice iar tabelul **III.7** redă valorile obişnuite ale diferenţei de culoare (***ΔE*CIELAB***) sub diferiţi iluminanţi.

Tabel III.7 Valorile ***ΔE*CIELAB*** ale culorilor considerate sub iluminanţi diferiţi

Iluminantul	**ΔE*(CIELAB)**
A	7,7
D65	3,7
F2	4,0

A-lumina incandescentă ; ***D65***-lumina zilei ; ***F2***-lumina albă fluorescentă rece

Fenomenul de metamerism este de întâlnit în practică. În figurile **III.4** şi **III.5** este dat exemplul a două probe de culoare care par identice observatorului când sunt privite sub un iluminant incandescent, dar proba *1* pare mai albastră în comparaţie cu proba *2* la lumina zilei.

Cele două culori sunt spectral identice de la 520 la 700nm, ele reflectând aceeaşi cantitate de lumină în porţiunea verde şi roşie a spectrului.

Totuşi cele două probe sunt foarte diferite în zona albastră a spectrului de la 400 la 520nm. În ciuda faptului că proba *1* are abilitatea de a reflecta de 3 ori mai multă lumină albastră decât proba *2,* sursa de lumină incandescentă are foarte puţină lumină albastră disponibilă de a fi reflectată.

Ambele probe reflectă doar o cantitate mică de lumină albastră şi culoarea lor pare aceeaşi.

Lumina zilei are o abundenţă de lumină în domeniul albastru, proba *1* reflectând mai multă lumină albastră decât proba *2* şi astfel apare mai albastră sub acest iluminant. Metamerismul este în general o proprietate nedorită, însă este necesar ca ea să fie luată în calcul.

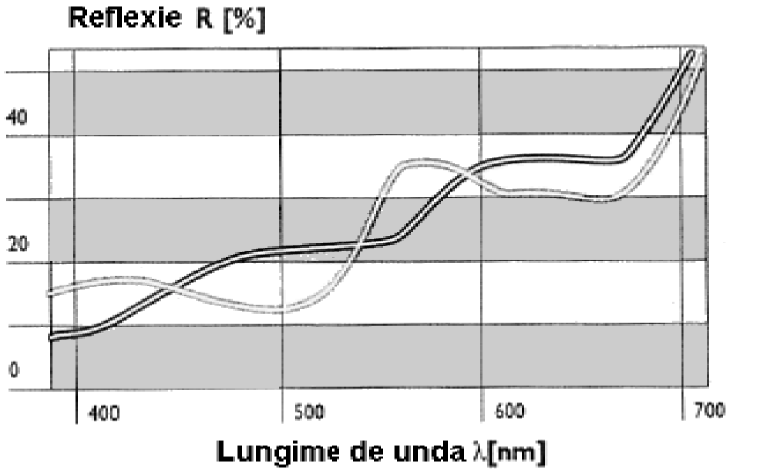


Fig.III.3 *Curbe de reflexie a două culori metamerice* [116]

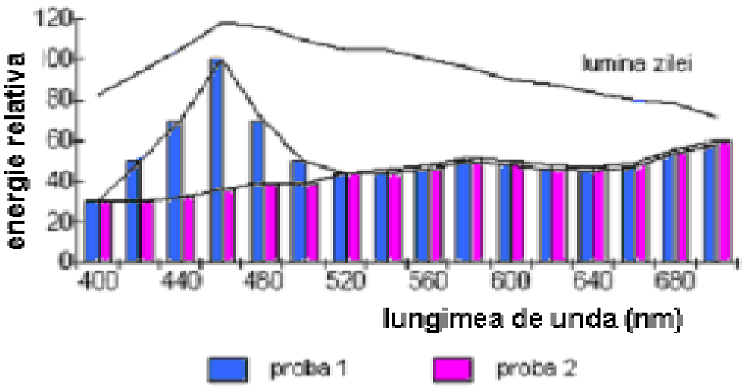


Fig.III.4 *Reflexia probelor 1şi 2 în cazul folosirii luminii zilei ca iluminant* [116]

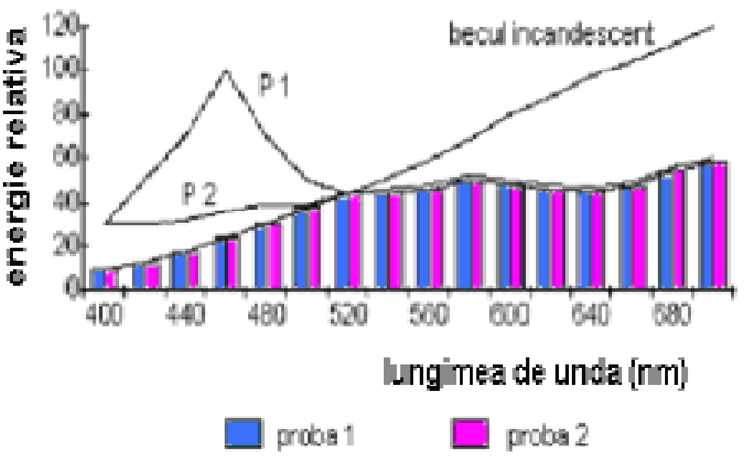


Fig.III.5 *Reflexia probelor 1şi 2 în cazul folosirii becului incandescent ca iluminant* [116]

După cum se ştie, puterea de colorare este o mărime a abilităţii relative a unui colorant sau pigment de a modifica culoarea unui alt colorant la care este adăugat. Dintre factorii care influenţează puterea de colorare a pigmenţilor se pot aminti diametrul mediu al particulelor, forma particulelor, distribuţia mărimii particulelor, natura pigmenţilor. Pigmenţii coloraţi se examinează în amestec cu pigmenţii albi de obicei dioxid de titan, iar pigmenţii albi în amestec cu negru de fum. Pigmenţii organici au o putere de colorare mult mai mare dacât pigmenţii anorganici dar în acelaşi timp prezintă o putere de acoperire mai mică. Adăugarea de pigment alb sau negru la o culoare dată schimbă saturaţia şi strălucirea amestecului.

Unul dintre factorii cei mai importanţi care influenţează puterea de colorare a pigmenţilor este structura lor chimică. În cazul pigmenţi şi coloranţi organici, puterea de colorare depinde de abilitatea de a absorbi anumite lungimi de undă. Cu cât creşte conjugarea moleculelor, cu atât creşte puterea de colorare [176].

Spectrul de absorbţie în domeniul vizibil şi prin urmare culoarea unui compus organic în general este influenţat de valoarea pH-ului. De exemplu cianidina îşi modifică culoarea în funcţie de pH, fiind roşie la pH acid, purpurie la pH neutru şi albastră la pH bazic. Întreaga industrie a indicatorilor se bazează pe acest fenomen al modificărilor culorii unor substanţe în funcţie de pH [176].

Conform legii lui ***Lambert Beer***, odată cu creşterea concentraţiei colorantului în solvent are loc şi creşterea absorbanţei sau a densităţii optice. Mulţi coloranţi organici în soluţii apoase prezintă o comportare spectroscopică anormală, şi nu par să respecte legea lui ***Beer*** la concentraţii înalte. Astfel, absorbanţa soluţiei nu creşte liniar cu creşterea concentraţiei ci este mai mică. Efectul poate fi datorat agregării, formării de dimeri, trimeri şi agregate mai înalte de colorant. Efecte specifice care pot produce schimbări ale culorii cu concentraţia sunt interacţiunile solvent-colorant şi colorant–colorant.

În general, atunci când se doreşte obţinerea unei anumite culori aprecierea se face prin comparaţie cu un etalon impus. Atunci când coordonatele tricromatice ale probei şi ale etalonului sunt egale înseamnă că s-a reprodus culoarea etalonului, însă acest lucru nu este posibil practic niciodată fiind necesară acceptarea unei toleranţe.

III.4 APLICAREA PE SUPORT DE LEMN A COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI (VII-XVI:XVIII-XX)

Analiza de culoare a peliculelor obţinute în urma aplicării pe lemn a probelor rezultate prin amestecarea cu *Pigment alb 6 (C.I 77 891)* (dioxid de titan) a coloranţilor stilbendisazoici

(VII-XVI; XVIII-XX) a fost efectuată prin intermediul spectrelor de reflexie (vezi anexa **IV**) şi a măsurătorilor conform metodei ***CIELAB***. Rezultatele analizei de culoare sunt prezentate în tabelele **III.8-III.20**. (vezi anexa **V**)

În acest sens trebuie precizat faptul că, toate determinările spectrofotometrice reprezintă de fapt valori medii ale acestora (ale înregistrărilor efectuate în trei puncte diferite ale peliculei colorate aplicate pe lemn) [166] şi au fost efectuate la acelaşi observator ***(10º)*** respectiv trei iluminanţi diferiţi ***D65***-lumina zilei, ***A***-lumina incandescentă, ***F2***-lumina fluorescentă albă rece). Au fost remarcate diferenţe între acestea şi cele rezultate în urma înregistrărilor efectuate în 1 [170] şi respectiv în 2 puncte [161, 165, 166, 168, 169].

Prin urmare caracterizarea culorii peliculelor a fost efectuată atât în coordonate rectangulare *(L,*a*, b*)* cât şi în coordonate cilindrice *(L*,C,*hº)* iar diferenţa de culoare *(ΔE*)* a fost raportată la un standard de alb (observaţiile ce urmează făcând referire în special la iluminantul ***D65***, considerat a fi cel mai des utilizat în studiile de culoare).

Coloranţii **(VII; VIII; XV)** prezintă în amestec cu pigmentul alb un comportament asemănător: luminozitatea peliculelor *(L*)* scade cu creşterea concentraţiei colorantului iar culoarea lor se deplasează atât spre galben cât si spre roşu. Dintre cei trei compuşi cu structuri înrudite probele colorantului **(VII)** (a cărei componentă de cuplare este acidul salicilic) au calitatea de roşu (dată de valorile crescute ale lui *a**) cea mai pronunţată.

Având în vedere faptul că saturaţia *(C*)* a culorii indică puritatea acesteia este firesc ca aceasta să crească cu creşterea concentraţiei de colorant din probe, pentru toţi coloranţii **(VII; VIII; XV)**. Valorile cele mai ridicate ale diferenţei de culoare *(ΔE*)* raportate la standardul alb sunt înregistrate pentru peliculele colorantului **(XV)** (a cărei componentă de cuplare este salicilamida) ceea ce indică o putere de colorare superioară a acestuia faţă de cea a coloranţilor **(VII)** şi **(VIII)**.

Din datele spectrofotometrice prezentate în tabelele **III.8, III.9, III.16** se poate observa influenţa aşteptată a naturii iluminantului (***D65, A, F2***) asupra caracteristicilor culorii probelor compuşilor mai sus menţionaţi.

Urmărind în continuare valorile obţinute în urma măsurătorilor de culoare efectuate în cazul peliculelor coloranţilor **(IX; X; XI)** din tabelele **III.10-III.12** se observă cu uşurinţă două aspecte: primul este legat de faptul că cei trei coloranţi au fost solubilizaţi în aceeaşi bază Lazur şi al doilea este cel legat de structurile lor aproape identice (vezi schema **II.5**; cap II.2).

Prin urmare în toate situaţiile luminozitatea *(L*)* probelor scade odată cu creşterea concentraţiei de colorant iar prin valorile înregistrate pentru *a** şi *b** culoarea acestora este deplasată concomitent spre galben şi spre roşu. Din modificările valorilor unghiului tonal *(hº)* care exprimă cel mai bine şi într-un mod intuitiv culoarea s-ar putea aprecia că probele

colorantului **(X)** (care are drept componentă de cuplare *m*-clorosalicilanilida) au culoarea deplasată cel mai puternic spre roşu.

În situaţia colorantului **(XI)** s-au făcut măsurători spectrofotometrice la aceeaşi concentraţie a colorantului din probe (cea mai mare din serie şi anume de 15%), utilizând însă baze Lazur care diferă prin valoarea pH-ului (7,45; 8,43; 9,12). Figura **III.6** ilustrează modificările de culoare apărute în aceast caz.

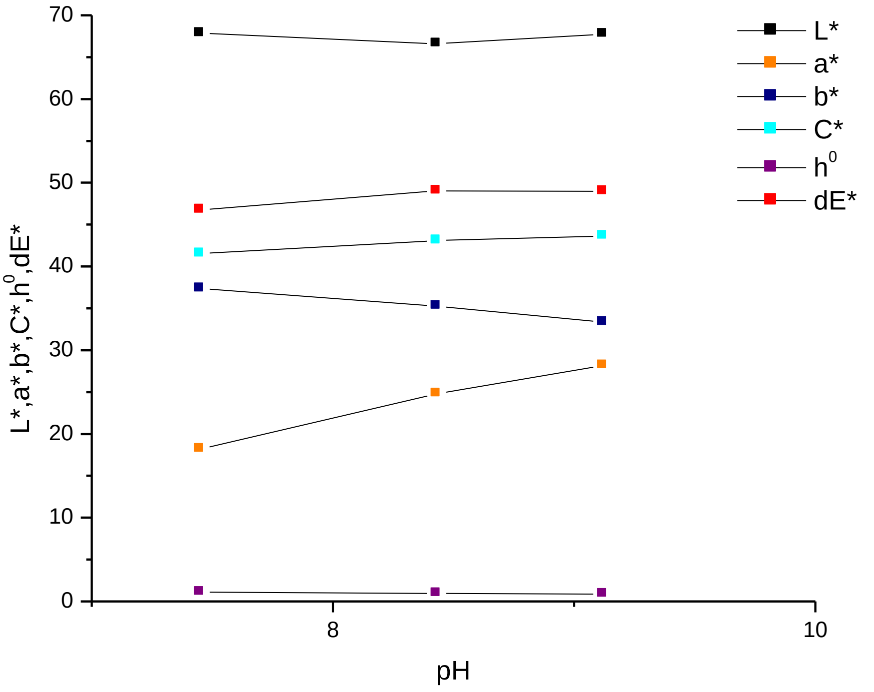


Fig. III.6*. Dependenţa caracteristicilor culorii colorantului* ***(XI)*** *de pH (la o concentraţie de 15 % colorant în probă)*

unde *L**-luminozitatea; *a**, *b**-calitatea de roşu/verde; *C**-saturaţia; h^o-unghiul tonal; *dE**-diferenţa de culoare

În acelaşi timp se observă că din cei trei coloranţi cu structură înrudită (**IX; X; XI)** cea mai mare saturaţie *(C*)* o au probele colorantului **(X)**. Acesta are şi cea mai mare putere de colorare (exprimată prin *ΔE**). În cazul peliculelor celor trei coloranţi **(IX; X; XI)** cele mai mari valori ale diferenţei de culoare sunt înregistrate la utilizarea iluminantului ***A***.

Evoluţia culorii peliculelor compuşilor **(XII; XIII; XIV)** cu structuri înrudite (vezi schema **II.5**; cap II.2) şi a căror date spectrofotometrice sunt prezentate în tabelele **III.13.-III.15.** este asemănătoare cu cea a coloranţilor **(IX; X; XI**), singura diferenţă dintre cele două serii constituind-o natura atomului de halogen grefată pe nucleul aromatic al componentei de cuplare (brom respectiv clor) (vezi schema **II.5**; cap II.2).

Luminozitatea probelor *(L*)* scade odată cu creşterea concentraţiei de colorant. Creşterea valorilor lui *a** şi ale lui *b** reflectă deplasarea culorii probelor în spaţiul color ***CIELAB*** atât spre roşu cât şi spre galben. Valori subunitare ale unghiului tonal *(h°)* înregistrate pentru peliculele coloranţilor mai sus menţionaţi, arată o puternică calitate de roşu a acestora uşor mai pronunţată în cazul peliculelor colorantului **(XIII)**, (care are drept componentă de cuplare *m*-bromosalicilanilida).

Saturaţia culorii *(C*)* se referă la puritatea acesteia şi prin urmare ea este proporţională cu concentraţia din probe a colorantului, fapt evidenţiat pentru toţi coloranţii **(XII; XIII; XIV)**. Şi în această serie de compuşi, sub iluminantul ***A*** sunt înregistrate cele mai mari diferenţe de culoare *(ΔE*)*.

Toate caracteristicile culorii înregistrate pentru probele colorantului **(XVI)** şi prezentate în tabelul **III.17** indică deplasarea spre roşu a culorii acestora chiar dacă aplicarea sa pe suport de lemn s-a efectuat cu o bază mai acidă. Acest fapt s-ar putea datora heterociclului grefat pe componenta de cuplare a acestui colorant.

În amestec cu dioxid de titan colorantul **(XVIII)** a cărei componentă de cuplare este rezorcina, conduce la obţinerea unor probe de o culoare cu o evidentă calitate de roşu explicitată prin valorile mici ale unghiului tonal *(h°)* şi respectiv din ce în ce mai închisă pe măsura creşterii concentraţiei acestuia. Valorile saturaţiei *(C*)* peliculelor evoluează firesc, colorantul prezentând în acelaşi timp şi o mare putere de colorare mai ales când iluminarea se face cu becul incandescent ***(A)***. Rezultatele măsurătorilor spectrofotometrice sunt prezentate în tabelul **III.18**.

Colorantul **(XIX)** a fost obţinut prin cuplarea sării de diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cu acidul 2-hidroxi-3-naftoic. Acesta din urmă cunoscut şi sub numele de acid BON este des utilizat drept componentă de cuplare în sinteza pigmenţilor azo [176].

Din măsurătorile de culoare prezentate în tabelul **III.19** se observă că peliculele acestui colorant are valori scăzute ale luminozităţii în comparaţie cu ceilalţi coloranţii studiaţi din această serie, valori ce variază invers proporţional cu concentraţia colorantului. Înregistrarea unor valori negative atât pentru *a** cât şi pentru *b** indică deplasarea culorii probelor spre albastru dar şi spre verde, cea din urmă neputând fi observată cu ochiul liber. Acest lucru este mai uşor de sesizat din valorile unghiului tonal *(h°)*. Saturaţia *(C*)* şi diferenţa de culoare *(ΔE*)* a probelor cresc cu concentraţia de aplicare a colorantului.

În ceea ce priveşte peliculele colorantului **(XX)** a căror date spectrofotometrice sunt prezentate în tabelul **III.20** se observă că toate caracteristicile culorii evoluează firesc raportat la concentraţia colorantului din probe. Acestea prezintă o saturaţie *(C*)* direct proporţională cu concentraţia colorantului care deţine în acelaşi timp şi o bună putere de colorare.

Culorile peliculellor coloranţilor **(XIX; XX)** se situează în punctele cele mai îndepărtate ale spaţiului color ***CIELAB*** ceea ce se poate observa din valorile mult diferite ale unghiului tonal *(h°)* şi anume între 0,36-0,56 în cazul probelor colorantului **(XX)** ceea ce îl poziţionează în zona de roşu, respectiv între 4,54-4,66 în cazul probelor colorantul **(XIX)** valori care îl poziţionează în zona de albastru. Calităţile reduse de galben pentru peliculele colorantului **(XX)** şi de verde pentru cele ale colorantului **(XIX)** sunt exprimate prin valorile diminuate ale lui *b** şi respectiv negative ale lui *a** fapt ce nu poate fi sesizat cu ochiul liber. Aceşti coloranţi au proprietatea de a închide cel mai mult culoarea peliculelor în amestec cu dioxidul de titan prezentând deopotrivă şi cele mai scăzute valori ale luminozităţii *(L*)* din întreaga serie de coloranţi studiată.

Coloranţii **(XVIII; XIX)** şi **(XX)** prezintă în amestec cu dioxidul de titan culori diferite în comparaţie cu ale celorlalţi coloranţi cu structuri înrudite **(VII-XVI).** Acest fapt se explică prin influenţa decisivă a naturii componentelor de cuplare din structura coloranţilor asupra culorii acestora. În plus sarea de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostiben-2,2'disulfonic cuplează cu acidul 2-hidroxi-3-naftoic în poziţia *1* a nucleului naftalenic în timp ce cu acidul 1-hidroxi-2-naftoic cuplează în poziţia *4* a acestuia. În acest fel se obţin doi coloranţi **(XIX)** şi **(XX)** de culori diferite şi prin urmare, de nuanţe diferite în combinaţie cu dioxidul de titan.

Tabel III.8 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(VII)** comparativ cu standardul alb.

Iluminant		A Stand.	A_1 2%col	A_2 5%col	A_3 8%col	A_4 15%col
D65	**L***	95,20	90,66	86,57	82,64	79,58
	a*	0,12	3,03	8,87	15,83	20,64
	b	4,02	18,31	27,40	35,90	42,19
	X	83,59.	75,18	69,58	65,05	61,41
	Y	88,10	77,74	69,14	61 ,49	55,94
	Z	88,71	60,90	44,77	32,39	24,72
	C*	4,02	18,56	28,80	39,24	46,96
	h°	1,54	1,41	1,26	1,16	1,12
	ΔE*		15,28	26,42	37,70	46,06
A	**L***	95,50	92,18	89,23	86,45	84,17
	a*	1,23	5,67	11,40	17,92	21,98
	b*	4,03	20,12	31,23	41,79	49,69
	X	99,47	93,49	89,38	86,28	83,06
	Y	88,82	81.12	74,64	68,89	64,39
	Z	29,34	20,27	14,91	10,79	8,19
	C*	4,21	20,91	33,24	45,47	54,33
	h°	1,28	1,30	1,22	1,17	1,15
	ΔE*		17,02	29,71	42,27	51,42
F2	**L***	95,42	92,00	88,95	85,96	83,57
	a*	0,13	1,49	5,05	9,66	12,53
	b*	4,27	20,80	31,64	41,75	48,95
	X	91,59	84,15	79,07	74,86	71,21
	Y	88,61	80,71	74,06	67,91	63,24
	Z	57,17	39,05	28,72	20,78	15,95
	C*	4,27	20,85	32,04	42,85	50,53
	h°	1,54	1,50	1,41	1,34	1,32
	ΔE*		16,93	28,55	39,81	47,85

Tabel III.9 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(VIII)** comparativ cu standardul alb.

Iluminant		A Stand	A_1 2%col	A_2 5%col	A_3 8%col	A_4 15%col
D65	**L***	95,20	85,77	79,25	74,60	69,68
	a*	0,12	5,75	11,,69	13,31	16,09
	b*	4,02	23,02	33,29	36,64	37,11
	X	83,59	66,58	57,10	49,96	43,42
	Y	88,10	67,53	55,35	47,65	40,30
	Z	88,71	47,52	30,10	22,93	18,16
	C*	4,02	23,73	35,28	38,98	40,44
	h°	1,54	1,33	1,23	1,22	1,16
	ΔE*		21,95	35,29	40,77	44,73
A	**L***	95,50	87,85	82,46	78,12	73,51
	a*	1,23	9,43	15,87	17,83	20,38
	b*	4,03	25,40	37,39	41,05	42,22
	X	99,47	84,89	75,88	67,55	59,59
	Y	88,82	71,75	61,15	53,42	45,95
	Z	29,34	15,96	10,21	7,84	6,20
	C*	4,21	27,09	40,62	44,76	46,88
	h°	1,28	1,22	1,17	1,16	1,12
	ΔE*		24,14	38,70	44,14	48,05
F2	**L***	95,42	87,33	81,54	76,97	72,10
	a*	0,13	3,53	7,41	8,45	10,30
	b*	4,27	26,29	38,00	41,63	42,08
	X	91,59	74,75	64,71	56,61	49,02
	Y	88,61	70,68	59,46	51,48	43,80
	Z	57,17	30,22	19,03	14,42	11,43
	C*	4,27	26,52	38,72	42,48	43,32
	h°	1,54	1,44	1,38	1,37	1,33
	ΔE		23,70	37,19	42,49	45,57

Tabel III.10 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(IX)** comparativ cu standardul alb.

Iluminant		**A** **Stand.**	**A_1** **2%col**	**A_2** **5%col**	**A_3** **8%col**	**A_4** **15%col**
D65	**L***	95,20	82,70	76,73	76,02	68,50
	a*	0.12	13,57	18,19	19,87	24,39
	b*	4,02	20,16	29,33	30,66	34,57
	X	83,59.	64,16	55,36	54,81	44,52
	Y	88,10	61,59	51,09	49,93	38,65
	Z	88,71	45,27	29,85	28,13	18,40
	C*	4,02	24,30	34,51	36,53	42,31
	h°	1,54	0,98	1,02	1,00	0,96
	ΔE*		24,25	36,17	38,31	47,28
A	**L***	95,50	85,37	80,30	80,26	72,71
	a*	1,23	15,39	21,13	22,19	26,44
	b*	4,03	24,77	35,58	37,37	42,12
	X	99,47	82,29	73,81	74,24	60,75
	Y	88,82	66,74	57,22	57,14	44,73
	Z	29,34	14,85	9,77	9,36	5,99
	C*	4,21	29,16	41,39	43,46	49,73
	h°	1,28	1,01	1,03	1,03	1,01
	ΔE*		27,08	40,29	42,23	51,05
F2	**L***	95,42	84,70	79,28	79,05	71,33
	a*	0,13	9,08	11,96	13,16	16,42
	b*	4,27	23,48	33,85	35,76	40,12
	X	91,59	71,90	62,38	62,47	50,09
	Y	88,61	65,43	55,41	55,01	42,67
	Z	57,17	29,21	19,14	18,14	11,62
	C*	4,27	25,17	35,91	38,10	43,35
	h°	1,54	1,20	1,23	1,22	1,18
	ΔE*		23,74	35,71	37,81	46,16

Tabel III.11 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(X)** comparativ cu standardul alb.

Iluminant		A Stand.	A_1 2%col	A_2 5%col	A_3 8%col	A_4 15%col
D65	**L***	95,20	79,06	73,39	71,10	65,49
	a*	0,12	19,02	24,00	24,42	25,65
	b*	4,02	24,21	33,45	36,88	38,23
	X	83,59	59,78	52,01	48,49	40,60
	Y	88,10	55,03	45,76	42.34	34,66
	Z	88,71	36,56	23,57	19,51	14,34
	C*	4,02	30,78	41,17	44,23	46,04
	h°	1,54	0,90	0,95	0,99	0,98
	ΔE*		32,02	43,73	47,44	52,01
A	**L***	95,50	82,65	77,82	75,67	70,17
	a*	1,23	20,48	26,31	26,87	28,14
	b*	4,03	30.27	41,05	44,20	45,55
	X	99,47	78,73	71,04	66,82	56,73
	Y	88,82	61,51	52,90	49,35	41,00
	Z	29,34	12,03	7,74	6,49	4,81
	C*	4,21	36,55	48,75	51,73	53,55
	h°	1,28	0,98	1,00	1,02	1,02
	ΔE*		34,99	48,09	51,63	55,59
F2	**L***	95,42	81,08	75,24	73,74	68,28
	a*	0,13	12,71	16,13	16,60	17,25
	b*	4,27	28,12	38,71	42,72	43,52
	X	91,59	66,23	56,69	54,24	45,53
	Y	88,61	58,62	48,66	46,29	38,36
	Z	57,17	23,30	14,39	12,12	9,10
	C*	4,27	30,86	41,93	45,83	46,81
	h°	1,54	1,15	1,18	1,20	1,19
	ΔE*		30,54	43,00	47,11	50,69

Tabel III.12 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XI)** comparativ cu standardul alb.

Iluminant		**A** **Stand.**	$\mathbf{A_1}$ **2%col**	$\mathbf{A_2}$ **5%col**	$\mathbf{A_3}$ **8%col**	$\mathbf{A_4}$ **15%col**
D65	**L***	95,20	77,97	75,95	70,65	66,59
	a*	0,12	15,72	18,88	23,57	24,80
	b*	4,02	22,82	27,13	34,06	35,26
	X	83,59	56,50	54,30	47,48	41,88
	Y	88.10	53,16	49,81	41,67	36,09
	Z	88,71	36,17	30,44	20,57	16,49
	C*	4,02	27,71	33,06	41,43	43,11
	h*	1,54	0,97	0,96	0,97	0,96
	ΔE*		29,90	35,45	45,34	49,03
A	**L***	95,50	81,09	79,77	75,29	71,09
	a*	1,23	17,90	20,79	25,55	27,12
	b*	4,03	28,47	33,25	41,37	42,81
	X	99,47	73,89	72,48	65,43	57,98
	Y	88,82	58,63	56,28	48,75	42,31
	Z	29,34	11,80	10,09	6,87	5,44
	C	4,21	33,63	39,21	48,63	50,68
	h°	1,28	1,01	1,01	1,02	1,01
	ΔE*		32,91	38,52	48,94	52,64
F2	**L***	95,42	80,20	78,68	73,76	69,47
	a*	0,13	10,36	12,79	15,79	16,77
	b*	4,27	26,88	31,52	39,27	40,45
	X	91,59	63,43	61,60	53,95	47,21
	Y	88,61	57,04	54,38	46,33	40,00
	Z	57,17	23,17	19,72	13,29	10,54
	C*	4,27	28,81	34,02	42,32	43,79
	h°	1,54	1,20	1,19	1,19	1,18
	ΔE*		29,11	34,39	44,03	47,53

Tabel III.13 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XII)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		**A Stand.**	**A_1 2%col**	**A_2 5%col**	**A_3 8%col**	**A_4 15%col**
D65	**L***	95,20	77,07	71,89	69,31	60,57
	a*	0,12	17,36	21,87	24,45	25,83
	b*	4,02	22,58	31,24	35,36	35,73
	X	83,59	55,61	48,80	45,74	34,19
	Y	88,10	51,65	43,39	39,77	28,76
	Z	88,71	35,16	23,35	18,70	15,27
	C*	4,02	28,48	38,13	42,99	44,08
	h°	1,54	0,92	0,96	0,97	0,95
	ΔE*		31,15	41,92	47,38	53,57
A	**L***	95,50	80,60	76,01	74,11	65,12
	a*	1,23	18,66	24,41	27,00	27,82
	b*	4,03	27,94	38,34	43,00	43,35
	X	99,47	73,20	66,36	63,75	47,82
	Y	88,82	57,74	49,91	46,88	34,20
	Z	29,34	11,72	7,66	6,24	5,01
	C*	4,21	33,59	45,46	50,78	51,50
	h°	1,28	0,98	1.00	1,01	1,00
	ΔE*		33,13	45,77	51,39	56,35
F2	**L***	95,42	79,58	74,86	72,03	63,00
	a*	0,13	11,33	14,52	16,56	17,52
	b*	4,27	26,28	36,24	40,97	41,15
	X	91,59	62,68	55,36	51,31	37,92
	Y	88,61	55,94	48,06	43,71	31,59
	Z	57,17	22,93	15,07	11,74	9,86
	C*	4,27	28,62	39,05	44,20	44,72
	h*	1,54	1,16	1,19	1,19	1,17
	ΔE*		29,33	40,64	46,52	52,09

Tabel III.14 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XIII)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		**A Stand.**	**A_1 2%col**	**A_2 5%col**	**A_3 8%col**	**A_4 15%col**
D65	**L***	95,20	79,62	74,68	71,59	66,03
	a*	0,12	16,64	21,35	23,39	26,40
	b*	4,02	21,18	28,61	33,22	36,47
	X	83,59.	59,79	53,12	48,88	41,61
	Y	88,10	56,00	47,77	43,05	35,36
	Z	88,71	39,78	27,95	21,92	15,51
	C*	4,02	26,93	35,70	40,63	45,03
	h°	1,54	0,90	0,93	0,96	0,94
	ΔE*		28,47	38,43	44,18	50,94
A	**L***	95,50	82,36	78,58	76,01	71,16
	a*	1,23	18,51	23,12	25,82	29,10
	b*	4,03	27,00	35,48	40,67	44,73
	X	99,47	77,03	71,08	67,02	58,98
	Y	88,82	60,97	54,20	49,90	42,43
	Z	29,34	12,76	9,14	7,22	5,17
	C*	4,21	32,74	42,35	48,18	53,36
	h°	1,28	0,97	0,99	1,01	0,99
	ΔE*		31,61	41,89	48,25	55,01
F2	**L***	95,42	81,60	77,36	74,64	68,95
	a*	0,13	11,15	14,36	15,46	17,70
	b*	4,27	25,04	33,50	38,21	41,72
	X	91,59	66,53	59,81	55,35	46,73
	Y	88,61	59,56	52,13	47,70	39,27
	Z	57,17	25,36	17,87	14,20	9,92
	C*	4,27	27,41	36,45	41,21	45,32
	h*	1,54	1,15	1,17	1,19	1,17
	ΔE*		27,27	37,19	42,64	49,10

Tabel III.15 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XIV)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		**A** **Stand**	**A_1** **2%col**	**A_2** **5%col**	**A_3** **8%col**	**A_4** **15%col**
D65	**L***	95,20	78,92	75,31	72,47	66,77
	a*	0,12	16,61	20,72	23,15	24,54
	b*	4,02	22,56	28,63	32,23	33,40
	X	83,59	58,54	53,94	50,20	42,04
	Y	88,10	54,79	48,78	44,37	36,32
	Z	88,71	37,68	28,66	23,36	17,52
	C*	4,02	28,02	35,34	39,68	41,44
	h^o	1,54	0,94	0,94	0,95	0,94
	ΔE*		29,68	37,76	42,93	47,62
A	**L***	95,50	82,23	79,08	76,82	71,40
	a*	1,23	18,65	23,01	25,34	27,01
	b*	4,03	28,05	35,27	39,41	40,93
	X	99,47	76,80	72,10	68,46	58,50
	Y	88,82	60,72	55,07	51,23	42,77
	Z	29,34	12,42	9,37	7,72	5,82
	C*	4,21	33,68	42,11	46,86	49,04
	h^o	1,28	0,98	0,99	1,00	0,99
	ΔE*		32,51	41,48	46,72	51,07
F2	**L***	95,42	81,36	77,96	75,21	69,56
	a*	0,13	11,31	14,17	15,68	16,63
	b*	4,27	26,51	33,42	37,27	38,42
	X	91,59	66,13	60,85	56,45	47,30
	Y	88,61	59,12	53,14	48,61	40,13
	Z	57,17	24,37	18,34	14,90	11,21
	C*	4,27	28,82	36,30	40,43	41,86
	h*	1,54	1,17	1,17	1,17	1,16
	ΔE*		28,59	36,76	41,70	45,90

Tabel III.16 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XV)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		**A Stand.**	**A_1 2%col**	**A_2 5%col**	**A_3 8%col**	**A_4 15%col**
D65	**L***	95,20	85,24	82,13	78,09	75,62
	a*	0,12	7,70	10,08	12,84	15,06
	b*	4,02	34,35	40,96	46,74	49,94
	X	83,59	66,43	61,59	55,55	52,27
	Y	88,10	66,48	60,54	53,36	49,28
	Z	88,71	36,96	28,28	20,65	16,91
	C*	4,02	35,20	42,18	48,48	52,16
	h°	1,54	1,35	1,33	1,30	1,28
	ΔE*		32,81	40,43	47,75	52,11
A	**L***	95,50	88,07	85,49	81,94	79,81
	a*	1,23	11,82	14,51	16,98	18,87
	b*	4,03	37,75	45,05	51,80	55,74
	X	99,47	86,78	82,09	75,31	71,62
	Y	88,82	72,22	66,97	60,20	56,35
	Z	29,34	12,52	9,65	7,06	5,77
	C*	4,21	39,56	47,33	54,51	58,85
	h°	1,28	1,27	1,26	1,25	1,24
	ΔE*		36,12	44,27	52,09	56,85
F2	**L***	95,42	87,58	84,82	81,16	78,93
	a*	0,13	4,42	5,83	7,33	8,58
	b*	4,27	39,11	46,42	52,65	56,07
	X	91,59	75,74	70,57	63,93	60,24
	Y	88,61	71,20	65,66	58,76	54,81
	Z	57,17	23,42	17,85	13,08	10,75
	C*	4,27	39,36	46,78	53,16	56,73
	h°	1,54	1,46	1,45	1,43	1,42
	ΔE*		35,96	43,83	50,95	55,01

Tabel III.17 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XVI)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		A Stand.	A_1 2%col	A_2 5%col	A_3 8%col	A_4 15%col
D65	**L***	95,20	84,41	76,16	71,29	67,34
	a*	0,12	10,52	16,40	19,60	21,55
	b*	4,02	19,35	27,31	29,47	32,58
	X	83,59	66,09	53,67	47,06	41,87
	Y	88.10	64,86	50,14	42,62	37,08
	Z	88,71	48,77	30,55	23,78	18,40
	C*	4.02	22,03	31,86	35,39	39,06
	h°	1.54	1,07	1,03	0,98	0,99
	ΔE*		21,44	34,21	39,39	45,29
A	**L***	95,50	86,83	79,63	75,23	71,62
	a*	1,23	12,81	19.43	22,61	24,68
	b*	4,03	23,08	32,72	35,70	39,35
	X	99,47	84,33	71,51	63,93	57,91
	Y	88,82	69,66	56,04	48,64	43,09
	Z	29,34	16,14	10,16	7,91	6,13
	C*	4,21	26,39	38,05	42,26	46,44
	h°	1,28	1,06	1,03	1,01	1,01
	ΔE*		23,92	37,50	43,26	48,66
F2	**L***	95,42	86,20	78,42	73,69	69,83
	a*	0,13	6,98	10,99	13,18	14,35
	b*	4,27	22,45	31,41	33,79	37,10
	X	91,59	74,05	60,33	52,79	46,90
	Y	88,61	68,40	53,93	46,22	40,51
	Z	57,17	31,37	19,57	15,23	11,77
	C*	4,27	23,51	33,28	36,27	39,78
	h°	1,54	1,27	1,23	1,20	1,20
	ΔE*		21,50	33,81	38,90	43,98

Tabel III.18 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XVIII)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		**A Stand.**	**A_1 2%col**	**A_2 5%col**	**A_3 8%col**	**A_4 15%col**
D65	**L***	95,20	77,39	73,42	69,84	58,71
	a*	0,12	16,35	18,87	24,07	24,78
	b*	4,02	14,70	17,14	22,56	23,09
	X	83,59	55,75	50,13	46,42	31,64
	Y	88,10	52,18	45,81	40,53	26,71
	Z	88,71	42,01	34,52	26,48	15,85
	C*	4,02	21,99	25,49	32,99	33,86
	h°	1,54	0,73	0,74	0,75	0.75
	ΔE*		26,36	31,59	39,51	47,99
A	**L***	95,50	80,22	76,69	73,98	62,95
	a*	1,23	17,70	20,45	25,23	26,13
	b*	4,03	19,89	23,10	30,20	30.89
	X	99,47	71,91	65,86	62,68	43,75
	Y	88,82	57,08	51,01	46,68	31,53
	Z	29,34	13,70	11,24	8,58	5,13
	C*	4,21	26,62	30,85	39,35	40,46
	h°	1,28	0,84	0,85	0,87	0,87
	ΔE*		27,50	32,97	41,52	49,00
F2	**L***	95,42	79,12	75,31	72,36	61,03
	a*	0,13	11,16	12,84	16,35	16,53
	b*	4,27	17,08	19,79	26,18	26,49
	X	91,59	61,72	55,46	51,78	34,99
	Y	88,61	55,14	48,77	44,19	29,28
	Z	57,17	27,36	22,50	17,32	10,37
	C*	4,27	20,40	23,59	30,87	31,22
	h°	1,54	0,99	1,00	1,01	1,01
	ΔE*		23,48	28,40	35,71	44,10

Tabel III.19 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XIX)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		**A Stand**	**A_1 2%col**	**A_2 5%col**	**A_3 8%col**	**A_4 15%col**
D65	**L***	95,20	69,59	62,37	57,12	47,34
	a*	0,12	-2,34	-2,66	-2,28	-1,05
	b*	4,02	-13,79	-17,11	-17,91	-19,72
	X	83,59	37,37	28,55	23,23	15,26
	Y	88,10	40,17	30,84	25,04	16,28
	Z	88,71	56,36	47,32	40,03	28,75
	C*	4,02	13,99	17,32	18,05	19,75
	h°	1.54	4,54	4,56	4,59	4,66
	ΔE*		31,29	39,15	44,01	53,44
A	**L***	95,50	68,24	60,66	55,35	45,50
	a*	1,23	-5,03	-6,47	-6,45	-5,98
	b*	4,03	-15,81	-19,59	-20,40	-22,19
	X	99,47	40,81	30,22	24,27	15,47
	Y	88,82	38,29	28,86	23,28	14,90
	Z	29,34	18,38	15,38	12,98	9,28
	C*	4,21	16,59	20,63	21,39	22,98
	h°	1,28	4,40	4,39	4,41	4,45
	ΔE*		34,30	42,80	47,62	56,92
F2	**L***	95,42	68,39	60,90	55,61	45,73
	a*	0,13	-1,31	-1,49	-1,22	-0,32
	b*	4,27	-16,20	-20,02	-20,86	-22,90
	X	91,59	39,33	29,68	24,01	15,51
	Y	88,61	38,50	29,13	23,52	15,07
	Z	57,17	36,47	30,66	25,94	18,67
	C*	4,27	16,25	20,08	20,90	22,90
	h°	1,54	4,63	4,64	4,65	4,70
	ΔE*		39,93	42,24	47,10	56,63

Tabel III.20 Valorile măsurătorilor de culoare pentru peliculele colorantului **(XX)** comparativ cu standardul alb

Iluminant		A Stand.	A_1 2%col	A_2 5%col	A_3 8%col	A_4 15%col
D65	**L***	95,20	68,93	63,80	53,98	50,13
	a*	0,12	18,54	20,35	21,65	21,77
	b*	4,02	7,07	9,56	13,13	13,75
	X	83,59	43,15	36,68	25,63	21,90
	Y	88,10	39,24	32,56	21,95	18,52
	Z	88,71	36,30	28,15	16,67	13,78
	C*	4,02	19,84	22,48	25,32	25,74
	h°	1,54	0,36	0,44	0,55	0,56
	ΔE*		32,24	37,76	47,39	50,93
A	**L***	95,50	71,58	66,83	57,35	53,51
	a*	1,23	19,60	21,48	22,66	22,73
	b*	4,03	12,27	15,44	19,62	20,01
	X	99,47	55,68	48,21	34,59	29,79
	Y	88,82	43,04	36,41	25,29	21,52
	Z	29,34	11,75	9,09	5,37	4,43
	C*	4,21	23,12	26,45	29,97	30,34
	h°	1,28	0,56	0,62	0,71	0,72
	ΔE*		31,27	36,91	46,45	49,83
F2	**L***	95,42	70,01	65,11	55,58	51,70
	a*	0,13	13,09	14,22	14,95	15,03
	b*	4,27	8,29	11,19	15,36	16,07
	X	91,59	46,72	39,79	27,96	23,87
	Y	88,61	40,77	34,19	23,49	19,88
	Z	57,17	23,68	18,37	10,88	9,00
	C*	4,27	15,50	18,10	21,43	22,00
	h°	1,54	0,56	0,67	0,80	0,81
	ΔE*		28,80	34,13	43,93	47,67

În concluzie:

- din determinările efectuate privind aplicarea pe suport textil şi caracterizarea din punct de vedere tinctorial a coloranţilor sintetizaţi **(I-VI),** se constată că doar compuşii **I, II, IV** şi **V** pot fi utilizaţi la vopsirea suporturilor celulozice (bumbac) şi proteice (lână) în nuanţe de galben până la galben roşcat cu condiţia îmbunătăţirii solubilităţii produselor ca atare şi a capacităţii de egalizare la aplicare [177].
- diferenţele totale de culoare ***CIELAB (ΔE*)*** înregistrate pentru coloranţii **(I-VI)** aplicaţi pe suport textil celulozic şi proteic au fost explicitate ca diferenţă de croma *(ΔC*)*, de luminozitate *(ΔL*)* şi de nuanţă *(Δh°)* evidenţiindu-se diferenţe între termenii seriei în funcţie de structura acestora atât pentru acelaşi tip de suport cât şi pentru suporturi diferite [177].
- analiza de culoare în sistem ***CIELAB*** a coloraţiilor rezultate în urma amestecului cu *Pigment alb 6* (C.I. 77 891) (doxid de titan), a coloranţilor sintetizaţi **(VII-XVI; XVIII-XX)** şi a aplicării lor ulterioare pe suport de lemn sub forma unor pelicule, a condus la furnizarea unor informaţii importante legate de posibilitatea utilizării acestor coloranţi la obţinerea unor game variate de culori dar şi de eventuale corelaţii între acestea şi structurile lor chimice. [161, 165-170, 178].

IV. PARTEA EXPERIMENTALĂ

IV.1 INSTALAŢIE PENTRU SINTEZĂ, INSTALAŢIE PENTRU VOPSIRE, REACTIVI UTILIZAŢI

IV.1.1 INSTALAŢIE PENTRU SINTEZĂ

Instalaţia folosită pentru sinteză cuprinde:

- Balon cu trei gâturi
- Agitator cu paleţi, magnetic
- Termometru, pâlnie de picurare

IV.1.2 INSTALAŢIE PENTRU VOPSIRE

Instalaţia folosită pentru vopsirea materialului textil celulozic cuprinde:

- Baie de vopsire alcătuită dintr-o cuvă de apă, deschisă (250 mL), cu sistem de încălzire şi agitare, în care este suspendat un pahar din sticlă (250 mL) în interiorul căruia se efectuează vopsirea propriu-zisă
- Aparat de vopsire Linitest alcătuit dintr-o cuvă de apă sau etilenglicol, cu sistem de încălzire şi agitare în care se află 8 pahare închise din inox (200mL), în interiorul căruia se efectuează vopsirea propriu-zisă
- Termometru

IV.1.3 REACTIVI UTILIZAŢI

- Acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic 95%, Acrôs Organics
- Carbonat de sodiu anhidru p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Azotit de sodiu p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Acid clorhidric 30-32% S.C. Chimopar S.A.
- Acid sulfamic p.a. Loba Chemie
- Acid acetic 96% S.C. Chimopar S.A.
- Acetoacetanilidă 98% Merck
- Acetoacet-2,4-dimetilanilidă 98% Merck
- Acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilidă 86% Merck

- Acetoacet-2-cloranilidă 98% Merck
- Acetoacet-2-metilanilidă 98% Merck
- Acetoacetilaminobenzoimidazol-2-onă 95% (produs de cercetare ICECHIM –Bucureşti)
- Hidroxid de sodiu 98% Lachema
- Amoniac (25%) S.C. Silal Trading S.R.L.
- Reactiv Ehrlich (soluţie etanolică 1% 4-N,N'-dimetilaminobenzaldehidă, preparată în laborator)
- Acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic sare monosodică Merck 85%
- Clorură de sodiu p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Carbonat de sodiu p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Sulfat de sodiu p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Sulfat de amoniu p.a. S.C. Chimopar S.A.
- NF9 (nonilfenol polietoxilat cu 9 punţi etilenoxidice) Brazi
- Salicilanilidă 98% Alfa Aesar
- o-clorosalicilanilidă 95% ; m-clorosalicilanilidă 95% ; p-clorosalicilanilidă 95% ;
- o-bromosalicilanilidă 95%; m-bromosalicilanilidă 95%; p-bromosalicilanilidă 95% (intemediari de sinteză: Facultatea de Chimie Industrială şi Ingineria Mediului Timişoara)
- Alcool metilic p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Alcool etilic p.a. S.C. Silal Trading S.R.L.
- Salicilamidă 98% Alfa Aesar
- Amida acidului salicilic cu 3-amino-1-H-1,2,4-triazol 95% ; amida acidului salicilic cu 2-amino-benztiazol 95% (intemediari de sinteză: Facultatea de Chimie Industrială şi Ingineria Mediului Timişoara)
- Cloroform p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Isopropanol p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Metil-etil-cetonă p.a. S. C. Chimopar S.A.
- Rezorcină 99% S.C. Chimopar S.A.
- Acid 2–hidroxi -3-naftoic 95% Merck
- Acid 1-hidroxi-2naftoic 95% Merck
- Baza Lazur S.C. Azur S.A.(lac pe bază de emulsie acrilică aposă)
- Pasta X_T (65% TiO_2) Monicolor
- Acid salicilic p.a. S.C. Chimopar S.A.
- Uree p.a. S. C. Chimopar S.A.
- Ciclohexan 99% Carlo Erba

- Dioxan p.a. Fluka
- Piridină p.a. Fluka
- Dimetilsulfoxid p.a. Carlo Erba
- Acetonă p.a. Silal S.C. Trading S.R.L.
- N, N-dimetilformamidă p.a. Carlo Erba
- Eter etilic anhidru p.a. S.C. Chimopar S.A.

IV.2 METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE

IV.2.1 METODE CROMATOGRAFICE

Urmărirea reacţiilor ca şi aprecierea calitativă a purităţii produselor sintetizate (materii prime nereacţionate, produşi secundari) s-a făcut prin cromatografie pe strat subţire, urmărindu-se formarea colorantului şi transformarea materiilor prime.

S-a lucrat cu următoarele sisteme de eluenţi:

- pentru coloranţii stilbendisazoici **(I-VI):** un amestec de alcool etilic:$NH_3$25%10:1=(v/v)

Drept fază staţionară s-a utilizat oxid de aluminiu 60 (Merck) depus pe folie de aluminu. Solubilizarea probelor s-a făcut în alcool etilic p.a. la o concentraţie de 0,2% iar aplicarea soluţiilor de analizat s-a făcut la nivelul de 3µL. Identificarea compuşilor separaţi s-a efectuat prin vizualizare directă a spoturilor colorate.

Purificarea coloranţilor a fost efectuată prin cromatografie pe coloană. A fost utilizată o coloană cromatografică de sticlă, cu diametrul de 2,5cm şi lungimea de 30cm, prevăzută la partea inferioară cu un robinet şi un disc filtrant de porţelan.

În coloană se introduce faza fixă: 80g oxid de aluminiu 90 (70-230msh, ASTM) (Merck) (aceeaşi ca şi în cromatografia în strat subţire) împreună cu 150mL ciclohexan. Se lasă să se scurgă solventul din coloană cu viteză mică, lovind din când în când pereţii acesteia pentru evacuarea aerului şi urmărind totodată ca în permanenţă să existe 1cm de lichid deasupra umpluturii.

Înainte de introducere în coloană coloranţii se extrag în etanol (1g colorant brut în 25mL etanol), se decantează (sau se filtrează, după caz), şi se amestecă cu Al_2O_3 (4,5g) într-un mojar care se lasă acoperit până a doua zi.

După introducerea colorantului în coloană, cromatografierea se execută prin adăugarea treptată a fazei mobile: amestec de alcool etilic :$NH_3$25%=10:1(v/v) (aceeaşi ca şi în cromatografia în strat subţire) pe la partea superioară a coloanei şi evacuarea pe la partea inferioară pe unde are loc şi evacuarea ciclohexanului reglându-se cu ajutorul robinetului viteza de scurgere a acestora.

Compuşii s-au separat pe toată lungimea coloanei cu specificaţia că ordinea acestora este inversă faţă de cromatografia în strat subţire (compusul cu R_f-ul cel mai mare în cromatografia în strat subţire se află la baza coloanei).

Prin continuarea adăugării eluentului s-au separat şi s-au izolat ca soluţii în fază mobilă pe la partea inferioară a coloanei, pe rând în vase de colectare compuşii separaţi.

- pentru coloranţii stilbendisazoici **(VII-XX)**: un amestec de isopropanol:metil-etil cetonă:$NH_3$25% în raport (v/v/v): 5:3:4 **(VII)**; 4:3:4 **(VIII)**; 4:3:5 **(IX)**; 4:3:5,5 **(X)**; 4:3:4,5 **(XI)**; 4:3:6 **(XII; XIII; XIV)**; un amestec de metil-etil-cetonăl:$NH_3$25%:metanol în raport (v/v/v) 6:3:2 **(XV)**; 7:6:4 **(XVI)**; 3:2:3 **(XVIII)**; 5:3:1 **(XIX)**; 2:2:1 **(XX)**; un amestec de cloroform:$NH_3$25%:metanol în raport (v/v/v):1:3:2 **(XVII)**

Drept fază staţionară s-a utilizat silicagel 60F-254 Merck pe plăci de sticlă. S-au aplicat atât probe din coloranţii obţinuţi (a căror spoturi colorate au fost vizualizate direct) cât şi probe din componentele de cuplare utilizate (a căror spoturi au fost vizualizate cu ajutorul lămpii UV).

Coloranţii au fost purificaţi prin dizolvare la cald, într-un amestec de dioxan:piridină (90:10) (v/v) (0,4g colorant în 15 mL solvent), menţinere la fierbere la reflux timp de 3,5 ore, tratare cu cărbune activ (0,1g), filtrare şi spălare a filtrului cu amestecul de solvenţi menţionat.

După evaporarea a 5-10mL solvent din soluţia rezultată şi menţinerea ei timp de aproximativ 24 ore, la temperatură scăzută 5-10ºC (frigider) are loc precipitarea colorantului pur (cca. 0,1g).

Investigarea purităţii compuşilor sintetizaţi s-a efectuat utilizând un cromatograf JASCO, dotat cu pompă model PU-1580, degazor şi detector de adsorbţie optică UV-VIS-model MD-1510.

A fost aplicată cromatografia în fază inversă, utilizând pentru separare o coloană Nucleosil C18 (umplută cu silicagel, pe care sunt grefate resturi octadecil, 5µm) şi drept solvent de eluare isocratică, metanol apos (83%), la un debit cuprins între 0,9-1mL.

Datele au fost prelucrate cu programul BORWIN PDA 1.50

IV.2.2 ANALIZA ELEMENTALĂ

Conţinutul în carbon, hidrogen şi azot s-a determinat cu un analizor Carlo-Erba M 1106 (beneficiind de relaţiile de colaborare ce există cu Universitatea "Politehnica" Bucureşti respectiv ICECHIM Bucureşti)

IV.2.3 METODE SPECTROSCOPICE

Spectrele de absorbţie în domeniul UV-VIS, au fost efectuate, în cuve de cuarţ, cu o grosime a stratului de 1cm, pe un spectrometru JASCO V-570, CECIL CE 7200 şi respectiv Perkin Elmer λ_{12}, la o temperatură de $25 \pm 0{,}5^0$C.

Spectrele IR au fost înregistrate pe probe în pastilă de bromură de potasiu, pe un spectrometru BRUKER TENSOR 37, JASCO FT/IR-4200 respectiv Specord M80.

Spectrele ^{1}H şi ^{13}C-RMN au fost înregistrate pe un spectrometru BRUKER AVANCE DRX 400MHz, la o temperatură de $25 \pm 0{,}5^0$C.

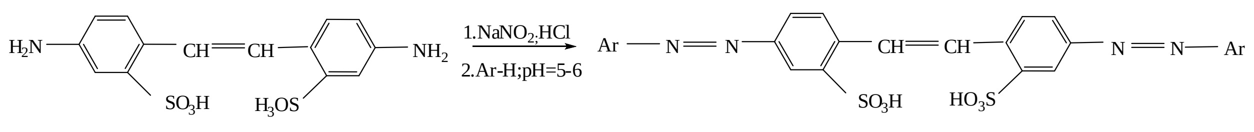
Spectrele de masă au fost au fost efectuate pe un aparat Thermo-Finnigan LC-QESI-MS, utilizând pentru separare o coloană Nucleosil C18 (umplută cu silicagel, pe care sunt grefate resturi octadecil, 5μm) şi drept solvent de eluare, acetonitril apos (50%). Indicii de refracţie ai bazei Lazur au fost determinate cu ajutorul unui refractometru Abbé.

Spectrele de reflexie şi măsurătorile de culoare au fost efectuate pe eşantioane vopsite din bumbac şi lână (în cazul coloranţilor **I-VI**) şi pe pelicule aplicate pe lemn (în cazul coloranţilor **VII—XVI; XVIII-XX**) pe un spectrofotometru Minolta 3200d echipat cu dispozitiv de reflexie la 10º, pentru trei iluminanţi CIE standard (D65, A şi F2), rezultatele fiind calculate după metoda CIELAB 1976 cu ajutorul programului CorobQUALITY.

IV.3 OBŢINEREA COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI

IV.3.1 OBŢINEREA COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI (I-VI) AVÂND DREPT COMPONENTE DE CUPLARE COMBINAŢII CETONICE ENOLIZABILE

Sinteza acestor coloranţi s-a realizat după metoda generală prezentată în reacţiile de mai jos:



(I-VI)

unde Ar: acetoacetanilida (pentru **I**); aceoacet-2,4-dimetilanilida (pentru **II**); acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilida (pentru **III**); acetoacet-2-cloranilida (pentru **IV**); acetoacet-2-metilanilida (pentru **V**); acetoacetilaminobenzoimidazol-2-ona (**VI**).

În toate sintezele ce au implicat reacţii de diazotare s-a controlat permanent excesul de nitrit cu hârtie iod-amidonată şi prezenţa/absenţa diaminei cu soluţie alcoolică 1% de 4-N,N'-dimetilaminobenzaldehidă (reactiv Ehrlich) în aureolă pe hârtie de filtru.

În toate sintezele ce au implicat o reacţie de cuplare, sfârşitul reacţiei de cuplare s-a determinat prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu cu o soluţie alcalină de acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acid H), respectiv controlul prezenţei/absenţei componentei de cuplare cu o soluţie de p-nitrodiazobenzen, în aureola colorantului salefiat pe hârtie

Diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic prin varianta inversă

Se prepară 25mL soluţie apoasă conţinând 1,95g acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic 95% (0,005moli) şi 0,75g carbonat de sodiu anhidru 98% (0,007moli), la care se adaugă 5mL soluţie apoasă conţinând 0,71g azotit de sodiu 98% (0,0101moli). Soluţia obţinută se picură sub agitare în timp de 10 minute peste o soluţie formată din 3mL acid clorhidric 32% (0,03moli) şi 50g gheaţă, astfel încât temperatura pe parcursul bis-diazotării să nu depăşească 5^0C. Suspensia rezultată se agită încă 1 oră pentru definitivarea reacţiei. Excesul de acid azotos se distruge cu acid sulfamic iar la masa de reacţie se adaugă 2g acid acetic 96%. Sarea de diazoniu obţinută (cca. 80ml) se tratează cu diferite componente de cuplare.

IV.3.1.1 SINTEZA COLORANTULUI (I) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACETOACETANILIDA

Se prepară o soluţie apoasă care conţine 2g acetoacetanilidă 98% (0,011 moli), 4,2mL soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40% (0,059moli) şi 50g apă şi se amestecă până la solubilizarea acesteia. Se adaugă înainte de efectuarea cuplării 20g gheaţă pentru scăderea temperaturii la 5-10^0C, după care soluţia de cuplantă se adaugă în 15 minute, în fir subţire peste suspensia conţinând componenta de diazotare, astfel încât temperatura să nu depăşească 10^0C. Masa de reacţie are un pH situat în jurul valorii de 5 datorat soluţiei tampon (CH_3COOH/CH_3COONa) create şi o culoare galbenă. Se menţine pentru cuplare la temperatura menţionată anterior, sub agitare timp de 2 ore. Produsul se separă prin filtrare la vid, se spală cu apă distilată pe filtru şi se usucă la 70^0C. În final se obţin 3,16gcolorant brun (η=85%)

$C_{34}H_{30}N_6O_{10}S_2$; M=746,77

CSS: spot galben, R_f=0,24; sistem de solvenţi: alcool etilic:NH_3 25%=10:1 (v/v)

UV-VIZ (referinţă etanol)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

234,5 (4,129); 264 (4,121);433,5 (4,543)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3445i, 1660i, 1596i, 1557i, 1510fi, 1446i, 1361m, 1279i, 1182fi, 1077i, 1022i, 951m, 885s, 751m, 682s, 633i, 532m, 435s

^{1}H-RMN [($(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

H_1;H_4;H_{13};H_{17}-7,53-7,82(m);H_3-8,01(d);H_6-8,12(s);H_8-2,53;H_{10}-3,43**;**H_{14};H_{16}-7,39(t);H_{15}-7,16(t); NH^{CO}-11,20;SO_3H-13,89

^{13}C-RMN [100MHz;($(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

129,05(C_1);131,65;(C_2);128,05(C_3);116,36(C_4);146,70(C_5);114,47(C_6);139,96(C_7);25,68(C_8);198,11(C_9);161,88(C_{11});137,36(C_{12});120,29(C_{13});126,85(C_{14});124,50(C_{15});126,68(C_{16});120,19(C_{17})

Analiză elementală [(%),calc./găsit)]:

C(54,68/55,02);H(4,05/4,28);N(11,25/11,06)

IV.3.1.2 SINTEZA COLORANTULUI (II) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACETOACET-2,4-DIMETILANILIDA

Se prepară o soluţie apoasă care conţine o cantitate echivalentă a 0,011moli acetoacet-2,4-dimetilanilida (98%), 4,2mL soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40% (0,059moli) în 50g apă şi se amestecă până la solubilizarea completă a acesteia. Înainte de începerea reacţiei de cuplare se asigură răcirea până la 5-10^{0}C a cuplantei prin adăugarea peste aceasta a 20g gheaţă. Diazotanta obţinută în prima etapă, se tratează în fir subţire în 20 de minute cu soluţia acetoacet-2,4-dimetilanilidei la o temperatură situată în jurul valorii de 8ºC. Soluţia tampon (CH_3COOH/CH_3COONa) formată asigură un pH de 5,5 pe tot parcursul cuplării. După adăugarea tuturor reactanţilor masa de reacţie cu aspectul unei suspensii de culoare galben-roşcat se menţine sub agitare aproximativ 2 ore. Colorantul se separă din masa de reacţie prin filtrare la vid. Precipitatul obţinut se spală cu apă distilată pe filtru şi se usucă la temperatura de 70ºC. Colorantul de culoare brună cântăreşte 3,32g (η=83%)

$C_{38}H_{38}N_6O_{10}S_2$; M=802,87

CSS: spot galben-roşcat, R_f=0,37; sistem de solvenţi: alcool etilic:$NH_3$25%=10:1(v/v)

UV-VIZ (referinţă etanol)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

255,5 (4,304); 420 (4,660)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3446i, 1655i, 1597i, 1509fi, 1361m, 1279i, 1187fi, 1079i, 1023i, 954m, 885s, 822m, 712s, 669s, 631i, 542m, 433s

^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
H_1;H_4-7,50-7,80(m);H_3-8,02(d);H_6-8,15(s);H_8-2,55;H_{10}-3,51;H_{14};H_{16};H_{17}-6,91-7,20(m);CH_3-2,28;NH^{CO}-11,19;SO_3H-14,46
^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
126,87(C_1);131,94(C_2);126,60(C_3);116,55(C_4);146,81(C_5);114,44(C_6);139,72(C_7);25,81(C_8);198,90(C_9);161,91(C_{11});139,58(C_{12});131,01(C_{13});132,96(C_{14});133,70(C_{15});128,11(C_{16});121,46(C_{17});17,63/20,49(CH_3)

Analiză elementală [(%),calc./găsit)]:

C(56,85/57,16);H(4,77/4,98);N(10,47/10,24)

IV.3.1.3 SINTEZA COLORANTULUI (III) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACETOACET-2,5-DIMETOXI-4-CLORANILIDA

Se prepară o soluţie apoasă care conţine 3,48g acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilidă 86% (0,011 moli), 4,2mL soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40% (0,059moli) în 50g apă şi se amestecă până la solubilizarea acesteia. În scopul scăderii temperaturii la 5-10ºC peste cuplantă se adaugă 20g gheaţă. Suspensia conţinând componenta de diazotare se tratează în fir subţire în 20 minute cu componenta de cuplare, astfel încât temperatura să nu depăşească 10^0C. Masa de reacţie, este o suspensie de culoare galbenă şi are un pH situat în jurul valorii de 5,5-6 datorat soluţiei tampon (CH_3COOH/CH_3COONa). Se menţine pentru definitivarea cuplării la temperatura menţionată anterior, sub agitare timp de 2 ore. Produsul se separă prin filtrare la vid, se spală cu apă distilată pe filtru şi se usucă la 70^0C. În final se obţin 3,76g colorant brun (η=81%)
$C_{38}Cl_2H_{36}N_6O_{14}S_2$; M=934,76

CSS: spot galben R_f=0,38; sistem de solvenţi: alcool etilic:$NH_3$25%=10:1 (v/v)

UV-VIZ (referinţă etanol)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

222,5 (3,940); 249,5 (3,794); 305,5 (3,750); 429 (4,122)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3446i, 1771s, 1733s, 1653i, 1594s, 1540i, 1507fi, 1397i, 1361s, 1305m, 1211fi, 1079m, 1024i, 952m, 778s, 639i, 538m, 419m, 397m

^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
H_1-7,58(d);H_3-7,98(d);H_4-7,76(d);H_6-8,12(s);H_8=2,54;H_{10}-3,40;H_{14}-7,20(s);H_{17}-8,30(s);
OCH_3-3,86,NH^{CO}-11,79;SO_3H=14,38
^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
126,86(C_1);132,01(C_2);126,73(C_3);116,44(C_4);146,78(C_5);116,44(C_6);139,47(C_7);25,83(C_8);198,52(C_9);161,74(C_{11});125,52(C_{12});142,78(C_{13});113,05(C_{14});115,29(C_{15});148,24(C_{16});105,07(C_{17});56,9/56,5(OCH_3)

Analiză elementală [(%),calc./găsit)]:

C(48,77/49,09);H(3,88/4,05);N(8,98/8,63)

IV.3.1.4 SINTEZA COLORANTULUI (IV) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACETOACET-2-CLORANILIDA

Se amestecă 2,38g acetoacet-2-cloranilidă 98% (0,011moli) cu 4,2mL soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40% (0,059moli) şi 50 g apă. După solubilizarea completă a componentei de cuplare se adaugă 20g gheaţă pentru răcire până la 5-10ºC. Tratarea suspensiei diazotantei se face în 15 minute prin adăugarea soluţiei acetoacet-2-cloranilidei în fir subţire la o temperatură situată în jurul valorii de 9ºC şi la un pH aflat în jurul valorii de 5 (asigurat de soluţia tampon CH_3COOH/CH_3COONa). Pentru definitivarea cuplării suspensia galbenă formată se mai menţine sub agitare 2 ore. Produsul se separă prin filtrare la vid. În urma spălării pe filtru cu apă disstilată şi uscare la 70-80ºC se obţin 3,5 gcolorant de culoare brună (η=87%)
$C_{34}Cl_2H_{28}N_6O_{10}S_2$; M=815,66

CSS: spot galben, R_f=0,40; sistem de solvenţi: alcool etilic:$NH_3$25%=10:1 (v/v)

UV-VIZ (referinţă etanol)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

237 (3,969); 263 (3,931); 433 (4,352)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3446i, 1716s, 1654i, 1591i, 1507fi, 1443i, 1361m, 1283i, 1183fi, 1078m, 1022i, 952m, 748s, 699s, 632i, 535m, 419m, 397m

^{1}H-RMN [$((CD_3)_2SO)$,δ(ppm)]:

H_1-7,61(d);H_3-8,01(d);H_4-7,75(d);H_6-8,15(s);H_8-2,55;H_{10}=3,43;H_{14}-7,55(d);H_{15}-7,18(t);H_{16}-7,38(t);H_{17}-8,44(d);NH^{CO}-11,83;SO_3H-14,35

^{13}C-RMN [100MHz;$((CD_3)_2SO)$,δ(ppm)]:

126,88(C_1);132,20(C_2);127,80(C_3);116,79(C_4);146,79(C_5);114,77(C_6);139,61(C_7);25,79(C_8);198,79(C_9);162,15(C_{11});134,29(C_{12});125,56(C_{13});129,50(C_{14});123,04(C_{15});125,78(C_{16});122,13(C_{17})

Analiză elementală [(%),calc./găsit)]:

C(50,07/50,88);H(3,46/3,75);N(10,30/10,11

IV.3.1.5 SINTEZA COLORANTULUI (V) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACETOACET-2-METILANILIDA

Se prepară o soluţie apoasă care conţine o cantitate echivalentă a 0,011moli acetoacet-2,4-dimetilanilida (98%), 4,2mL soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40% (0,059moli) în 50g apă şi se amestecă până la solubilizarea completă a acesteia. Înainte de începerea reacţiei de cuplare se asigură răcirea până la 5-10^{0}C a cuplantei prin adăugarea peste aceasta a 20g gheaţă. Diazotanta obţinută în prima etapă, se tratează în fir subţire cu cuplanta în 15 minute, la o temperatură situată în jurul valorii de 8ºC. Soluţia tampon (CH_3COOH/CH_3COONa) formată asigură un pH de 5,5 pe tot parcursul cuplării. După adăugarea tuturor reactanţilor masa de reacţie cu aspectul unei suspensii de culoare galben-roşcat se menţine sub agitare aproximativ 2 ore. Colorantul se separă din masa de reacţie prin filtrare la vid. Precipitatul obţinut se spală cu apă distilată pe filtru şi se usucă la temperatura de 70ºC. Colorantul de culoare brună cântăreşte 3,19g (η=86%).

$C_{36}H_{34}N_6O_{10}S_2$; M=744,82

CSS: spot galben-roşcat, R_f=0,41; sistem de solvenţi: alcool etilic:$NH_3$25%=10:1 (v/v)

UV-VIZ (referinţă etanol)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

236,5(4,037); 259 (4,056); 433 (4,461)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3446i, 1716s, 1653i, 1589s, 1557i, 1508fi, 1457i, 1361m, 1181i, 1078m, 1022m, 952s, 751m, 633i, 419m, 397m

^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

H_1-7,60(d);H_3-8,01(d);H_4-7,75(d);H_6;H_{17}.8,06-8,20(m);H_8-2,56; H_{10}-3,40;H_{14};H_{16}-7,17-7,33(m); H_{15}-7,09(t);CH_3-2,34,NH^{CO}-11,27;SO_3H-14,42

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

126,38(C_1);131,96(C_2);130,48(C_3);116,58(C_4);146,84(C_5);114,48(C_6);139,70(C_7);25,82(C_8);198,87(C_9);161,94(C_{11});135,59(C_{12});128,08(C_{13});126,85(C_{14});124,64(C_{15});126,76(C_{16});121,55(C_{17});17,69(CH_3)

Analiză elementală [(%),calc./găsit)]:

C(55,80/56,21);H(4,42/4,63);N(10,85/10,71)

IV.3.1.6 SINTEZA COLORANTULUI (VI) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU 5-ACETOACETILAMINOBENZOIMIDAZOL-2-ONA

Soluţia componentei de cuplare se prepară prin solubilizarea completă a 2,7g 5-acetoacetilaminobenzoimidazol-2-onă 95% (0,011moli) în 4,2 mL soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40% (0,059moli) şi 50g apă. Prin adăugarea a 20g gheaţă cuplanta este răcită la 5-10ºC. La temperatura de 10ºC şi la un pH de 5,5-6 obţinut de formarea soluţiei tampon (CH_3COOH/CH_3COONa), soluţia 5-acetoacetilaminobenzoimidazol-2onei se adaugă în 25 de minute în fir subţire peste suspensia sării de diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Suspensia de culoare galben-roşcat obţinută se menţine sub agitare aproximativ 2,5 ore. Colorantul se separă din masa de reacţie prin filtrare la vid. Precipitatul obţinut se spală cu apă distilată pe filtru şi se usucă la temperatura de 70ºC. Colorantul de culoare brună cântăreşte 3,85g (η=90%).

$C_{36}H_{30}N_{10}O_{12}S_2$; M=858,82

CSS: spot galben-roşcat R_f=0,33; sistem de solvenţi: alcool etilic:$NH_3$25%=10:1 (v/v)

UV-VIZ (referinţă etanol)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

223 (3,919); 261 (3,595); 293 (3,642); 440,4 (3,881)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3446i, 1698fi, 1652i, 1558i, 1540i, 1507fi, 1362m, 1200fi, 1077m, 1021m, 950s, 634m, 397m

^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

H_1;H_4-7,40-8,00(m);H_3-8,00(d);H_6-8,11(s);H_8-2,51;H_{10}=3,50;H_{13};H_{14}-6,80-7,20(m);

NH^{CO}-11,12;SO_3H-14,01;NHCONH-10,73

^{13}C-RMN [100Mz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

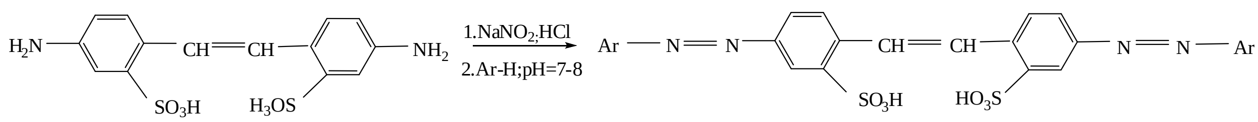
129,88(C_1);130,82(C_2);126,70(C_3);116,51(C_4);146,59(C_5);114,39(C_6);140,03(C_7);25,74(C_8);198,33(C_9);161,53(C_{11});131,64(C_{12});108,74(C_{13});113,14(C_{14});126,97(C_{15});127,99(C_{16});101,76(C_{17});155,66(NHCONH)

Analiză elementală [(%),calc./găsit)]:

C(50,35/50,94);H(3,52/3,79);N(16,31/16,18)

IV. 3.2 OBŢINEREA COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI (VII-XX) AVÂND DREPT COMPONENTE DE CUPLARE HIDROXIDERIVAŢI AROMATICI

Sinteza acestor coloranţi s-a realizat după metoda generală prezentată în reacţiile de mai jos:



(VII-XX)

unde Ar: acidul salicilic (pentru **VII**); salicilamida (pentru **XV**); amidele acidului salicilic cu: (anilina, *o*-cloroanilina, *m*-cloroanilina, *p*-cloroanilina, *o*-bromoanilina, *m*-bromoranilina, *p*-bromoanilina, 3-amino-1-H-1,2,4-triazol, 2-aminobenztiazol) (pentru **VIII-XIV; XVI; XVII**); 1,3-dihidroxibenzenul (pentru **XVIII**); acidul 2-hidroxi-3-naftoic (pentru **XIX**); acidul 1-hidroxi-2-naftoic (pentru **XX**).

În toate sintezele ce au implicat reacţii de diazotare s-a controlat permanent excesul de nitrit cu hârtie iod-amidonată şi prezenţa/absenţa diaminei cu soluţie alcoolică 1% de 4-N,N'-dimetilaminobenzaldehidă (reactiv Ehrlich) în aureolă pe hârtie de filtru.

În toate sintezele ce au implicat o reacţie de cuplare, sfârşitul reacţiei de cuplare s-a determinat prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu cu o soluţie alcalină de acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acid H), respectiv controlul prezenţei/absenţei componentei de cuplare cu o soluţie de p-nitrodiazobenzen, în aureola colorantului salefiat pe hârtie

Diazotarea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic prin varianta diazotării directe

Se suspendă 1,95g acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic 95% (0,005moli) în 10mL apă distilată cu adaos în picături a 1,1mL soluţie NaOH 30% (0,01moli). Se asigură o temperatură a amestecului de reacţie de 5ºC atât prin răcire exterioară cât şi prin adăugare de 8g gheaţă. Apoi se tratatează cu 3mL soluţie HCl 32% (0,03moli) pentru reprecipitarea fină a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Peste suspensia rezultată se adaugă repede 0,71g $NaNO_2$ solid 98% (0.0101moli). Pe parcursul adăugării azotitului de sodiu temperatura masei de reacţie nu depăşeşte 5˚C, iar pH-ul este menţinut în intervalul 0.5-1. Suspensia se lasă sub agitare încă 1 oră când bis-diazotarea este practic încheiată. Excesul de acid azotos este distrus cu uree. În final, sarea de bis-diazoniu obţinută se filtrează la vid şi se spală pe filtru cu apă distilată (20mL). Precipitatul obţinut se resuspendă în 20mL apă distilată şi se tratează cu diferite componente de cuplare.

IV.3.2.1 SINTEZA COLORANTULUI (VII) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACIDUL SALICILIC

Se prepară o soluţie alcalină a componentei de cuplare prin dizolvarea a 1,53g acid salicilic 99% (0,011moli) în apă distilată (20mL) cu adaos de soluţie apoasă de NaOH 10% în picături până la solubilizarea completă a acestuia (pH 12). Precipitatul sării de bis-diazoniu se tratatează după suspendare în apă distilată, ajustare a pH-lui la 4, într-un interval de 30 de minute, cu soluţia alcalină a componentei de cuplare preparată anterior la o temperatură situată în jurul valorii de 8ºC. Pentru definitivarea reacţiei amestecul se menţine sub agitare în medie timp de 2,5 ore în jurul temperaturii menţionate. PH-ul masei de reacţie este menţinut în jurul valorii de 7,5-8,5 cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Colorantul se precipită prin salefiere cu adaos de (4,8g) clorură de sodiu. Separarea colorantului brut din masa de reacţie se face prin filtrare la vid după care precipitatul se spală pe filtru cu apă fierbinte şi metanol. După uscare la 70ºC, se obţin 2,94g colorant de culoare galbenă (η=78%).

$C_{28}H_{16}N_4Na_4O_{12}S_2$; M= 756,54

CSS: spot galben, R_f=0,7; sistem de solvenţi:isopropanol:metil-etil-cetonă $NH_3$25%=5:3:4 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol(50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

408,3 (3,91)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3431i, 3345i, 3260u,i, 3210u,i, 3061u,m, 2992u,s, 2947u,s 1667fi, 1623fi, 1595u,i, 1486m-i, 1455i, 1384m, 1322s, 1296u,s, 1270m, 1187i,l, 1075m, 913s-m,l, 835m, 667u,s, 635m-i, 438s-m

IV.3.2.2 SINTEZA COLORANTULUI (VIII) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU SALICILANILIDA

Se prepară o soluţie alcalină a componentei de cuplare prin dizolvarea a 2,38g salicilanilidă 98% (0,011moli) în 20mL în apă distilată, cu încălzire uşoară şi adaos de soluţie apoasă de NaOH 10% în picături până la solubilizarea completă a acesteia (pH 12). După separarea prin filtrare a sării de diazoniu şi resuspendarea în apă distilată, pH-ul acesteia se ajustează în jurul valorii de 4 prin picurarea unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Încă înainte de începerea cuplării printr-o răcire exterioară cuplanta este adusă la o temperatură de 9ºC. Aceasta se adaugă în porţiuni timp de 30 de minute peste componenta de diazotare la un pH de 8-8,5 menţinut constant cu o soluţie de Na_2CO_3 10%. Masa de reacţie are un aspect fluid maron-roşcat pe tot parcursul cuplării. După încheierea cuplării amestecul de reacţie se menţine încă 2,5 ore sub agitare la temperatura menţionată. Izolarea colorantului din masa de reacţie se face prin acidularea la un pH de 6,5 cu o soluţie de HCl 10%. După separarea prin filtrare colorantul este spălat pe filtru cu dimetilsulfoxid respectiv metanol şi uscat la 70-80ºC. Se obţin 3,06g colorant de culoare brun roşcat (η=71%)

$C_{40}H_{28}N_6Na_2O_{10}S_2$; M=862,80

CSS: spot portocaliu, R_f=0,75; sistem de solvenţi:isopropanol:metil-etil-cetonă $NH_3$25%=4:3:4 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

425,4 (4,53)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3432i, 3300u, 1630m-i, 1592i, 1552i, 1496m-i, 1344m,l, 1288s-m, 1184i, 1072m-i, 910s, 830m, 760m, 715m, 632m,l, 552m, 488m-i

^{13}C-RMN [100MHz;($(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
124,99(C_1);126,30(C_3);127,94(C_4;$C_{2'}$);150,78(C_5);119,45(C_6);135,42(C_7);

146,41($C_{1'}$);122,78($C_{5'}$);123,09($C_{6'}$);165,99($C_{7'}$);139,59($C_{8'}$);119,86($C_{9'}$);128,74($C_{10'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 1mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

425 (1,29)

IV.3.2.3 SINTEZA COLORANTULUI (IX) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ORTO-CLOROSALICILANILIDA

Se dizolvă 2,86g orto-clorosalicilanilidă 95% (0,011moli) în 35mL apă distilată şi apoi se adaugă sub o uşoară încălzire, prin picurare soluţie apoasă de NaOH 10% până la completa solubilizare acesteia (pH 12). Cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10% pH-ul diazotantei separate anterior este adus la valoarea de 4. După asigurarea printr-o răcire exterioară cu gheaţă a unei temperaturi de 10ºC, sarea de diazoniu se tratează în 35 de minute cu cuplanta, la un pH menţinut în jurul valorii de 8. Aceasta s-a efecuat cu ajutorul unei o soluţii de Na_2CO_3 10%. Masa de reacţie se mai agită după adăugarea cuplantei încă 2 ore la temperatura menţionată, devenind fluidă de culoare brună. Prin acidularea cu soluţie de HCl 10% colorantul precipită la un pH de 6-6,5. Colorantul este separat prin filtrare şi spălat pe filtru cu acetonă, respectiv metanol şi uscat la 80ºC. Se obţin 3,71g colorant roşietic (η=80%)

$C_{40}H_{26}Cl_2N_6Na_2O_{10}S_2$; M=931,68

CSS: spot portocaliu, Rf =0,72, sistem de eluenţi;isopropanol: metil-etil-cetona:$NH_3$25%=4:3:5 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

458,4 (4,36)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3416s,l, 3353s, 3277s, 3065m, 1635i, 1590i, 1543i, 1447m, 1369s, 1319m, 1228m, 1188m, 1075s-m, 900s, 829s, 744i, 693m-i, 533s-m, 439s

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
125,16(C_1);135,34(C_2);127,80(C_3;$C_{10'}$);123,51(C_4);122,87(C_6);146,00($C_{1'}$);117,13 $C_{3'}$);156,78($C_{4'}$);119,65($C_{6'}$);164,10($C_{7'}$);133,81($C_{8'}$);129,34($C_{12'}$);130,66($C_{13'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 0,9mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

458 (1,43)

IV.3.2.4 SINTEZA COLORANTULUI (X) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU META-CLOROSALICILANILIDA

O cantitate echivalentă a (0,011moli) meta-clorosalicilanilidă 95% şi 30mL apă distilată se amestecă sub o încălzire uşoară. Cu ajutorul unei soluţii de NaOH 10% se aduce pH-ul amestecului la valoarea 13 când componenta de cuplare este complet solubilizată. Sarea de diazoniu obţinută în urma bis-diazotării acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic se ajustează la un pH de 3,5. După o răcire exterioară cu gheaţă până la 10º, cuplanta se adaugă în 35 de minute peste diazotantă la un pH de 8 menţinut constant prin picurarea permanentă a unei soluţii de Na_2CO_3 10%. După controlul dispariţiei reactanţilor din masa de reacţie cu aspect fluid brun, aceasta se menţine sub agitare aproximativ 2 ore în jurul temperaturii amintite. Colorantul precipită la pH=6-6,5, prin acidulare cu HCl 10%. Separarea se face prin filtrare iar spălarea pe filtru cu acetonă, respectiv metanol. După uscare la 80ºC. se obţin 3,75g colorant roşietic (η=81%).

$C_{40}H_{26}Cl_2N_6Na_2O_{10}S_2$; M=931,68

CSS: spot portocaliu, Rf =0,74, sistem de eluenţi;isopropanol: metil-etil-cetona:$NH_3$25%

=4:3:5,5 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

466,8 (4,45)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3412u,s,l, 3304s-m,l, 3059s-m,l, 1639u,m, 1589i, 1539m-i, 1481m, 1362s, 1300s-m, 1231u-m, 1188i,l, 1072m-i, 912s, 832s, 776s, 747s, 679m, 554s-m,l, 449s

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
124,45(C_1);137,25(C_2);126,74(C_3);123,74(C_4);150,18(C_5);120,41(C_6);139,64(C_7);146,82($C_{1'}$);126,31($C_{2'}$);117,21($C_{3'}$);158,09($C_{4'}$);119,34($C_{5'}$);119,82($C_{6'}$);166,22($C_{7'}$);133,71,($C_{8'}$);120,21($C_{9'}$); 130,40($C_{10'}$); 124,01($C_{11'}$);133,06($C_{12'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 0,9mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

466 (1,40)

IV.3.2.5 SINTEZA COLORANTULUI (XI) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU PARA-CLOROSALICILANILIDA

Se dizolvă 2,86g para-clorosalicilanilidă 95% (0,011moli) în 25mL apă distilată şi apoi se adaugă prin picurare soluţie apoasă de NaOH 10% până la completa solubilizare a acesteia (pH 12,5). Cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10% pH-ul diazotantei separate anterior este adus la valoarea de 3,5. După asigurarea unei temperaturi de 10ºC sarea de diazoniu se tratează în 30 de minute cu cuplanta, la un pH menţinut în jurul valorii de 8 cu o soluţie de Na_2CO_3 10%. Masa de reacţie se mai agită după cuplare încă 2 ore la temperatura amintită, devenind fluidă de culoare brună. Prin adăugarea unei soluţii de HCl 10% colorantul precipită la un pH de 6,5. Colorantul este separat prin filtrare şi spălat pe filtru cu acetonă , respectiv metanol şi uscat la 80ºC. Se obţin 3,80g colorant roşietic (η=82%).

$C_{40}H_{26}Cl_2N_6Na_2O_{10}S_2$; M=931,68

CSS:spot portocaliu, Rf =0,62, sistem de eluenţi;isopropanol: metil-etil-cetona:$NH_3$25%=4:3:4,5 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

470,5 (4,49)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3432i,l, 3060u,s-m, 1635i, 1618i, 1595i, 1550m-i,l, 1496i, 1465s, 1336m,l, 1240u,m, 1192i,l, 1076m-i, 824i, 700s, 520m, 485s, 476s, 420s

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
125,20(C_1);136,96(C_2);127,79(C_3);123,21(C_4);150,73(C_5);121,38(C_6);138,11(C_7); (145,99($C_{1'}$); (126,57($C_{2'}$);117,11($C_{3'}$);158,02($C_{4'}$);119,11(C_5);119,66($C_{6'}$);166,13($C_{7'}$);133,71($C_{8'}$);122,32($C_{9'}$); 128,57($C_{10'}$);129,12($C_{11'}$)

SM [((LC-QESI(+)MS,m/z)]:

m/z=1774,8$[M_1^{\cdot}]^+_2$;m/z=931,3$[M_1+2Na]^+$;m/z=955,1$[M_1+3Na]^+$;m/z=887$[M_1^{\cdot}]^+$;m/z=688$[M_2\text{-}A]^+$;m/z=673,39$[M_2\text{-}B]^+$ (pentru semnificaţia M_1, M_2, A, B vezi schema **II.8**)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 1mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

471 (1,55)

IV.3.2.6 SINTEZA COLORANTULUI (XII) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ORTO BROMOSALICILANILIDA

Se prepară o soluţie alcalină a componentei de cuplare prin dizolvarea a 3,38g orto-bromosalicilanilida 95% (0,011moli) în apă distilată (25mL) cu încălzire uşoară şi adaos în picături de soluţie apoasă de NaOH 10% până la solubilizarea completă a acesteia (pH 12,5). Precipitatul sării de bis-diazoniu se tratatează după suspendare în apă distilată şi ajustare a pH-ului la valoarea 3,5-4, într-un interval de timp de 30 minute cu soluţia alcalină a componentei de cuplare preparată anterior la o temperatură de 8˚C. PH-ul masei de reacţie de culoare roşie, mai puţin fluidă, este menţinut în jurul valorii de 8,5 cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Pentru definitivarea reacţiei amestecul se menţine sub agitare în medie timp de 2 ore la temperatura menţionată. Colorantul se precipită la pH 6-6,5 prin acidulare cu o soluţie de HCl 10%. Colorantul este separat prin filtrare şi spălat pe filtru cu N,N-dimetilformamidă, respectiv metanol şi uscat la 80ºC. Se obţin 4,07g colorant roşu închis (η=80%)

$C_{40}H_{26}Br_2N_6Na_2O_{10}S_2$; M=1020,58

CSS: spot portocaliu, Rf =0,74 sistem de eluenţi;isopropanol: metil-etil-cetona:$NH_3$25%=4:3:6 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

470,4 (4,59)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3393m,l, 3274m,l, 3061m-i,l, 1636m-i, 1608u,m, 1585i, 1536fi, 1510u,m, 1491u,s-m, 1456s-m, 1434m, 1362s, 1314m,l, 1231u,m, 1187fi,l, 1072m, 901s, 830s-m, 744i, 682m, 558m, 528s, 442s

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

125,87(C_1);136,59(C_2);127,28(C_3);123,70(C_4);150,31(C_5);120,07(C_6);136,93(C_7);146,70($C_{1'}$);126,85($C_{2'}$);117,15($C_{3'}$);156,98($C_{4'}$);119,07($C_{5'}$);119,59($C_{6'}$);164,33($C_{7'}$);133,85($C_{8'}$);123,93($C_{9'}$);128,31($C_{10'}$);130,59($C_{12'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%),0,9mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

468 (1,36)

IV.3.2.7 SINTEZA COLORANTULUI (XIII) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU META-BROMOSALICILANILIDA

O cantitate echivalentă a (0,011moli) meta-bromosalicilanilidă 95% şi 35mL apă distilată se amestecă sub o încălzire uşoară. Cu ajutorul unei soluţii de NaOH 10% se aduce pH-ul amestecului la valoarea 12,5 când componenta de cuplare este complet solubilizată. Sarea de diazoniu obţinută în urma bis-diazotării acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic se ajustează la un pH de 3,5-4. Se aduce cuplanta, printr-o răcire exterioară cu gheaţă la 8ºC şi se adaugă în 30 de minute peste diazotantă la un pH=8,5 menţinut constant prin picurarea permanentă a unei soluţii de Na_2CO_3 10%. După controlul dispariţiei reactanţilor din masa de reacţie, de culoare roşie, mai puţin fluidă, aceasta se menţine sub agitare aproximativ 2 ore la temperatura amintită. Colorantul precipită la pH= 6-6,5 prin acidulare cu HCl 10%. Separarea se face prin filtrare iar spălarea pe filtru cu N,N-dimetilformamidă, respectiv metanol. După uscare la 80ºC se obţin 4,11g colorant roşu închis (η=81%).

$C_{40}H_{26}Br_2N_6Na_2O_{10}S_2$; M=1020,58

CSS: spot portocaliu, Rf =0,78 sistem de eluenţi;isopropanol: metil-etil-ccetona:$NH_3$25%=4:3:6 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

462,0 (4,61)

IR [KBr,(cm^{-1}):

3413u,s-m,l, 3302m,l, 3050m,l, 1639u,m, 1585i, 1534i, 1478m, 1417s-m, 1363s, 1330s, 1230u,m, 1188i,l, 1071m, 905s, 831s-m, 774m, 746s-m, 678m, 547m,l, 476s, 441s, 415s

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
124,46(C_1);137,26(C_2);126,93(C_3);123,04(C_4);150,17(C_5);121,48(C_6);139,91(C_7);146,84($C_{1'}$);126,65($C_{2'}$);117,20($C_{3'}$);158,10($C_{4'}$);119,55($C_{5'}$);119,76($C_{6'}$);166,59($C_{7'}$);139,76($C_{8'}$);130,70($C_{10'}$);126,72($C_{11'}$);123,27($C_{12'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%),0,9mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

462 (1,43)

IV.3.2.8 SINTEZA COLORANTULUI (XIV) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU PARA-BROMOSALICILANILIDA

Se prepară o soluţie alcalină a componentei de cuplare prin dizolvarea a 3,38g para-bromosalicilanilidă 95% (0,011moli) în apă distilată (35mL), cu încălzire uşoară şi adaos de soluţie apoasă de NaOH 10% în picături până la solubilizarea completă a acesteia (pH 12). După separarea prin filtrare a sării de diazoniu şi resuspendarea în apă distilată, pH-ul acesteia se ajustează în jurul valorii de 4 prin picurarea unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Încă înainte de începerea cuplării printr-o răcire exterioară cuplanta este adusă la o temperatură de 8ºC. Componenta de cuplare se adaugă în porţiuni timp de 30 de minute peste componenta de diazotare la un pH de 8,5 menţinut constant cu o soluţie de Na_2CO_3 10%. Masa de reacţie roşie are un aspect mai puţin fluid pe tot parcursul cuplării. După încheierea cuplării amestecul de reacţie se menţine încă 2 ore sub agitare la temperatura menţionată. Izolarea colorantului din masa de reacţie se face prin acidulare la un pH de 6,5 cu o soluţie de HCl 10%. Separarea se face prin filtrare, iar spălarea pe filtru cu N,N-dimetilformamidă, respectiv metanol. După uscare la 80ºC se obţin 4,16g colorant roşu închis (η=82%).

$C_{40}H_{26}Br_2N_6Na_2O_{10}S_2$; M=1021,58

CSS: spot portocaliu, Rf =0,75 sistem de eluenţi;isopropanol: metil-etil-cetona:$NH_3$25%=4:3:6 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

468,0 (4,62)

IR [KBr,(cm^{-1}):

3414u,m,l, 3307m,l, 3051m,l, 1632u,i, 1606i, 1587u,i, 1545i, 1487i, 1389u,m, 1332m,l, 1228u,i, 1185i,l, 1071m-i, 903s, 820m, 717s, 680s, 558s, 501s-m, 449fs, 411s

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
125,29(C_1);137,76(C_2);128,09(C_3);123,34(C_4);150,66(C_5);121,93(C_6);138,76(C_7);146,55($C_{1'}$);126,37($C_{2'}$);117,20($C_{3'}$);158,22($C_{4'}$);119,00($C_{5'}$);119,53($C_{6'}$);166,44($C_{7'}$);133,64($C_{8'}$);122,70($C_{9'}$);128,69($C_{10'}$);129,22($C_{11'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 0,9mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

468 (1,44)

IV.3.2.9 SINTEZA COLORANTULUI (XV) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU SALICILAMIDA

Se dizolvă 1,53g salicilamidă 98% (0,011moli) în 20mL apă distilată şi apoi se adaugă prin picurare soluţie apoasă de NaOH 10% până la completa solubilizare a acesteia (pH 12-12,5). Cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10% pH-ul diazotantei separate anterior este adus la valoarea de 4. După răcirea exterioară cu gheaţă a cuplantei la o temperatură situată în jurul valorii de 9ºC aceasta se tratează cu diazotanta în 30 de minute. Pentru definitivarea reacţiei amestecul brun se menţine sub agitare în medie timp de 2,5 ore în jurul temperaturii menţionate. PH-ul masei de reacţie este menţinut în jurul valorii de 8-8,5 cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Prin adăugarea unei soluţii de HCl 10% colorantul precipită la un pH de 6- 6,5. Colorantul este separat prin filtrare şi spălat pe filtru cu eter etilic anhidru, respectiv metanol şi uscat la 80ºC. Se obţin 2,69g colorant portocaliu închis (η=76%).

$C_{28}H_{20}N_6Na_2O_{10}S_2$; M=710,62

CSS: spot galben, Rf =0,77 sistem de eluenţi:metil-etil-cetona:$NH_3$25%:metanol=6:3:2(v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

401,4 (4,44)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3440i,l, 3265u,m, 3150u,m, 3100u,s, 1663i, 1628i, 1600u,m-i, 1578u,s-m, 1492m, 1472m, 1444m, 1280u,m, 1260u,m, 1192i,l, 1090i, 1024i, 903s, 836s-m, 680m, 640i, 544m, 525s-m, 488i, 480m

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
125,55(C_1);134,01(C_2);126,64(C_3);128,24(C_4);150,12(C_5);118,35(C_6);137,14(C_7);144,55($C_{1'}$);127,48($C_{2'}$)117,35($C_{3'}$);160,12($C_{4'}$);119,58($C_{5'}$);124,45($C_{6'}$);171,98,($C_{7'}$)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 1mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

406 (1,52)

IV.3.2.10 SINTEZA COLORANTULUI (XVI) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU AMIDA N-SUBSTITUITĂ A ACIDULUI SALICILIC (CU 3-AMINO-1-H-1,2,4-TRIAZOL)

O cantitate echivalentă a (0,011moli) amidă N-substituită a acidului salicilic cu 3-amino-1-H-1,2,4,-triazol, 95% se amestecă cu 25mL apă distilată iar cu ajutorul unei soluţii de NaOH 10% se aduce pH-ul amestecului la valoarea 12,5 când componenta de cuplare este complet solubilizată. Sarea de diazoniu obţinută în urma bis-diazotării acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic se ajustează la un pH de 3,5. Cuplanta se aduce la 10ºC printr-o răcire exterioară cu gheaţă şi se adaugă în 35 de minute peste diazotantă la un pH=8 menţinut constant prin picurarea permanentă a unei soluţii de Na_2CO_3 10%. După controlul dispariţiei reactanţilor din masa de reacţie, cu aspect fluid maro roşcat, aceasta se menţine sub agitare aproximativ 2,5 ore. Colorantul precipită la pH=6-6,5 prin acidulare cu HCl 10%. Separarea se face prin filtrare iar spălarea pe filtru cu dimetilsulfoxid, respectiv metanol. După uscare la 80ºC se obţin 2,98g colorant brun închis (η=71%).

$C_{32}H_{22}N_{12}Na_2O_{10}S_2$; M=844,33

CSS: spot maro, Rf =0,76 sistem de eluenţi:metil-etil-cetona: $NH_3$25%:metanol=7:6:4 (v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

457,2 (4,47)

SM [(LC-QESI(+)MS,m/z)]:

m/z=685,1 $[M\text{-}2SO_3]^+$;m/z=676,3 $[M\text{-}2A]^+$;m/z=339,1$[M_B\text{-}A]^+$ (pentru semnificaţia M, A, B vezi schema **II.9**)

IV.3.2.11 SINTEZA COLORANTULUI (XVII) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU AMIDA N-SUBSTITUITĂ A ACIDULUI SALICILIC (CU 2-AMINOBENZTIAZOL)

Se prepară o soluţie alcalină a componentei de cuplare prin dizolvarea a 3,12g amidă N-substituită a acidului salicilic cu 2-aminobenztiazol, 95% (0,011moli) în 35mL apă distilată. Se adaugă în picături soluţie apoasă de NaOH 10% până la solubilizarea completă a acesteia (pH 13). Precipitatul sării de bis-diazoniu se tratatează după suspendare în apă distilată şi ajustare a pH-ului la 3, într-un interval de timp de 35 minute cu soluţia alcalină a componentei de cuplare preparată anterior la temperatura de 10ºC. Pentru definitivarea reacţiei amestecul se menţine sub agitare în medie timp de 2,5 ore la temperatura menţionată. PH-ul masei de reacţie roşcată, fluidă

este menţinut în jurul valorii de 8 cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Colorantul precipită la pH=6 prin adăugare de soluţie HCl 10%. Colorantul este separat prin filtrare şi spălat pe filtru N,N-dimetilformamidă, respectiv metanol şi uscat la 80ºC. Se obţin 3,29g colorant închis la culoare (η=71%)

$C_{42}H_{26}N_8Na_2O_{10}S_4$; M=976,96

CSS: spot maro, Rf =0,81, sistem de eluenţi cloroform: $NH_3$25%: metanol=1:3:2(v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

420,1 (4,29)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3431m,l, 3228m, 3197m, 3059m, 1673i, 1604m-i, 1534i, 1496m, 1473m, 1446i, 1356m-l, 1309i, 1286m-i, 1233m-i, 1208m, 1156m, 1122m, 1098s-m, 1065s, 870m, 784s,754i, 730m, 709m, 686m-i, 509m, 428s

IV.3.2.12 SINTEZA COLORANTULUI (XVIII) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU REZORCINA

Se prepară o soluţie alcalină a componentei de cuplare prin dizolvarea a 1,22g rezorcină (99%) (0,011moli) în apă distilată (40mL), ajustându-se pH-ul cu soluţie de NaOH 10% până la pH=12. După separare prin filtrare a sării de diazoniu şi resuspendarea în apă distilată, pH-ul acesteia se aduce în jurul valorii de 4 prin picurarea unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Încă înainte de începerea cuplării printr-o răcire exterioară soluţia de rezorcină este adusă la o temperatură de 10ºC şi se tratează apoi cu sarea de diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Reacţia a cărei pH este menţinut în jurul valorii de 8 are loc rapid, în timp de 15 de minute cu o formarea unei mase de reacţie maronie. După 1,5-2 ore de agitare a acesteia la temperatura menţionată şi după efectuarea reacţiei în picături cuplarea se consideră încheiată. Colorantul precipită în masă, după 24 de ore când se poate izola uşor prin filtrare. După spălare pe filtru cu metanol şi uscare la 80ºC se obţin 2,45g colorant închis la culoare cu reflexe aurii (η=75%)

$C_{26}H_{18}N_4Na_2O_{10}S_2$; M=656,56

CSS: spot maron, R_f=0,79, metil-etil-cetonă $NH_3$25% :metanol =3:2:3(v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

478,0 (4,52)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3427i,l, 3255u,m, 3066u,s, 1616i, 1485i, 1457u,s, 1410s, 1325s, 1191i, 1077m, 1024m, 826s-m, 710m, 634m-i,l, 469s, 438s

^{1}H-RMN [($(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:
H_1-7,26(d);H_2-7,71(d);H_3-8,00(d);H_4-8,17(s);H_5-7,56(d);H_6-6,19(d);H_7-5,75(s)

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 1mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

478 (1,28)

IV.3.2.13 SINTEZA COLORANTULUI (XIX) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACIDUL 2-HIDROXI-3-NAFTOIC

2,17g acid 2-hidroxi-3-naftoic 95% (0,011moli) se dizolvă în 25mL apă distilată cu încălzire uşoară şi picurare de soluţie apoasă de NaOH 10% până la completa solubilizare a acesteia (pH 11,5-12). Precipitatul sării de bis-diazoniu se tratatează după suspendare în apă distilată şi ajustare a pH-ului la valoarea 3,5-4 cu soluţia alcalină a componentei de cuplare preparată anterior, într-un interval de 35 de minute, la o temperatura de 8ºC. Cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10% pH--ul masei de reacţie este menţinut în jurul valorii de 8,5. Pentru definitivarea reacţiei amestecul se menţine sub agitare în medie timp de 2,5 ore la temperatura amintită. Aceasta are un aspect uşor fluid, mov pe tot parcursul reacţiei de cuplare. Izolarea colorantului se face prin precipitare cu HCl 10% la un pH de 6-6,5. După separare prin filtrare, spălare pe filtru cu eter etilic anhidru, metanol şi uscare la 80ºC se obţin 3,11g colorant mov cu reflexe aurii (η=77%)

$C_{36}H_{22}N_4Na_2O_{12}S_2$; M=812,69

CSS: spot mov, Rf =0,69, sistem de eluenţi:metil-etilcetona: $NH_3$25%:metanol=5:3:1(v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

541,2 (4,34)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3432i,l, 3045u,m, 1616i, 1576u,m, 1564u,m, 1522m-i, 1480i, 1448i, 1384m, 1188fi,l, 1160i,

1012i, 1096m, 860s, 824s-m

^{13}C-RMN [100MHz;($(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

$126,83(C_1);131,38(C_2);128,67(C_3;C_{5'});125,38(C_4);159,03(C_5);122,04(C_6);136,30(C_7);108,72(C_{3'})$
$130,63(C_{6'};C_{8'});122,59(C_{7'});126,35(C_{9'});171,35(C_{11'})$

IV.3.2.14 SINTEZA COLORANTULUI (XX) PRIN CUPLAREA SĂRII DE BIS-DIAZONIU A ACIDULUI 4,4'-DIAMINOSTILBEN-2,2'-DISULFONIC CU ACIDUL 1-HIDROXI-2-NAFTOIC

O cantitate echivalentă a (0,011moli) acid 1-hidroxi-2-naftoic 95% şi 25mL apă distilată se amestecă, iar cu ajutorul unei soluţii de NaOH de 10% se aduce pH-ul amestecului la valoarea 11,5-12 când componenta de cuplare este complet solubilizată. Sarea de diazoniu obţinută în urma bis-diazotării acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic se ajustează la un pH de 3,5-4. Cuplanta se aduce la o temperatură de 8ºC şi se adaugă în 35 de minute, peste diazotantă la un pH=8,5 menţinut constant prin picurarea permanentă a unei soluţii de Na_2CO_3 10%. Masa de reacţie cu aspect fluid maron, se menţine sub agitare în medie 2,5 ore la temperatura amintită. Colorantul precipită la pH=6-6,5 prin acidulare cu HCl 10%. Separarea se face prin filtrare iar spălarea pe filtru cu eter etilic anhidru respectiv metanol. După uscare la 80ºC, se obţin 3,15g colorant închis la culoare (η=78%).

$C_{36}H_{22}N_4Na_2O_{12}S_2$; M=812,69

CSS: spot maron, Rf =0,77, sistem de eluenţi:metil-etil-cetona:$NH_3$25%:metanol=2:2:1(v/v/v)

VIZ (referinţă metanol (50%)[λ_{max}(nm);lgε_{max}]:

454,4 (4,48)

IR [KBr,(cm^{-1})]:

3423i,l, 3055m, 3008u,m, 1633i, 1576i, 1526s, 1504s, 1428m-i, 1387m-i, 1307fi, 1255fi, 1208fi,l, 1169fi, 1093s-m, 1067i, 1022i, 859s, 794s, 763i, 627i, 462s, 446s.

^{13}C-RMN [100MHz;$(CD_3)_2SO$),δ(ppm)]:

$124,81(C_1);136,75(C_2);127,71(C_3);128,81(C_4);137,20(C_7):146,93(C_{1'});118,45(C_{2'});105,99(C_{3'});16$
$0,27(C_{4'});124,02(C_{5'});123,08(C_{6'});126,07(C_{7'});129,53(C_{8'});126,80(C_{9'});130,77(C_{10'}):172,98(C_{11'})$

Cromatografie de lichide de înaltă presiune: (C18; metanol apos (83%), 1mL/min), regim isocratic, [λ(nm);t_R (min)]:

453 (1,65)

IV.4 VOPSIREA SUPORTULUI TEXTIL CELULOZIC ŞI PROTEIC CU COLORANŢII STILBENDISAZOICI (I-VI)

A. Materiale utilizate şi pregătirea lor pentru vopsire:

Drept suport textil s-au ales:

-ţesături albite de bumbac 100%, cu greutate specifică de 106g/m^2 şi ţesături de lână 100%, cu greutate specifică de 220g/m^2

Înainte de vopsire, materialele textile s-au supus unui tratament de spălare pentru îmbunătăţirea hidrofiliei.

Astfel, ţesătura de bumbac s-a încălzit timp de 30 de minute la fierbere, la un raport de flotă 1:50, în prezenţă de 1g/L NaOH 32,5%. Ţesătura de lână s-a încălzit la temperatura de 60ºC, timp de 30 de minute, la un raport de flotă 1:50, în prezenţă de 3g/L agent tensioactiv neionic (NF9) şi respectiv 2mL/L NH_3 25%. După tratare atât materialul celulozic cât şi cel proteic s-au uscat la temperatura camerei.

Pentru vopsire s-a utilizat o soluţie mumă obţinută în felul următor:

-se pastifică 0,1gcolorant **(I-VI)** cu 20mL apă distilată, se fierbe 3-5 minute până la completa dizolvare. După adăugarea a 0,001g carbonat de sodiu, se aduce cu apă distilată la balon cotat de 500mL.

B. Vopsirea suportului textil celulozic şi proteic cu coloranţii stilbendisazoici **(I-VI)**

Aplicarea coloranţilor pe suport de bumbac s-a efectuat prin procedeul de vopsire prin epuizare, pe o baie deschisă, la concentraţii de 0,1; 0,2; 0,3% raportat la greutatea materialelor. Vopsirea s-a efectuat pe epruvete de 2g ţesătură, pregătite pentru vopsire conform modului prezentat mai sus şi înmuiate prealabil în apă distilată caldă (40-50º).

Procesul de vopsire pentru concentraţia colorantului de 0,1% raportată la greutatea materialului a implicat următoarele etape:

Se pregăteşte o flotă de vopsire, la o temperatură de 30-40ºC, la un raport de flotă 1:50, care conţine: 90mL apă distilată, 0,04g carbonat de sodiu (2% faţă de materialul textil) asigurându-se astfel un pH slab alcalin şi 0,002g colorant (0,1% faţă de materialul textil, respectiv 10mL din soluţia mumă de colorant deja preparată). În flota de vopsire astfel pregătită se introduce epruveta de bumbac umezită în prealabil.

Se creşte temperatura treptat (gradientul de temperatură fiind de 2-3ºC/minut) până la 90-98ºC şi se menţine această temperatură timp de 30 de minute.

Se adaugă electrolitul (clorură de sodiu), în două porţii a câte 0,4g (40% faţă de materialul textil) la interval de 15 minute.

Se răceşte flota de vopsire la 70ºC pentru a înlesni epuizarea flotei şi se menţine la această temperatură timp de 15 minute. După răcirea flotei, urmează spălarea epruvetei vopsite cu apă caldă şi apoi cu apă rece, pentru îndepărtarea completă a colorantului nefixat, iar epruveta se stoarce şi se usucă.

Pentru vopsirea la concentraţii ale colorantului de 0,2% şi 0,3% s-a procedat identic cu deosebirea că adaosul de colorant este de 0,004g şi 0,006g respectiv 20mL şi 30mL din soluţia de colorant iniţială (mumă).

Aplicarea coloranţilor pe suport de lână s-a efectuat prin procedeul de vopsire prin epuizare pe un aparat Linitest, la concentraţii de 0,1; 0,2; 0,3% raportat la greutatea materialelor. Vopsirea s-a efectuat pe epruvete de 2g ţesătură, pregătite pentru vopsire conform modului prezentat mai sus şi înmuiate prealabil în apă distilată caldă (40-50º).

Procesul de vopsire pentru concentraţia de 0,1% raportată la greutatea materialului a implicat următoarele etape:

Se pregăteşte o flotă de vopsire, la o temperatură de 40-50ºC la un raport de flotă 1:50, care conţine: 90mL apă distilată, 0,1g electrolit, sulfat de sodiu (5% faţă de materialul textil) şi 0,06g sulfat de amoniu (3% faţă de materialul textil) ce asigură un pH în jur de 5-5,5. În flota de vopsire astfel pregătită se introduce epruveta de lână umezită în prealabil. După 10-15 minute se adaugă în flota de vopsire 0,002g colorant (0,1% faţă de materialul textil, respectiv 10 mL din soluţia de colorant deja preparată).

După încă 10-15 minute se creşte temperatura treptat (gradient de temperatură 2-3^{0}C/minut) până la 98ºC şi se menţine această temperatură timp de 45-60 minute. Flota de vopsire se răceşte, iar epruveta se spală cu apă caldă şi rece pentru îndepărtarea colorantului nefixat; apoi epruveta se stoarce şi se usucă.

Pentru vopsirea la concentraţii ale colorantului de 0,2% şi 0,3% s-a procedat identic cu deosebirea că adaosul de colorant este de 0,004g şi 0,006g respectiv 20mL şi 30mL din soluţia de colorant iniţială (mumă).

Aprecierea din punct de vedere tinctorial a coloraţiilor obţinute în urma aplicării pe suporturile textile (bumbac, lână) a coloranţilor stilbendisazoici **(I-VI)** s-a efectuat sub mai multe aspecte:

- spectre de reflexie şi măsurători de culoare prin metoda CIELAB pentru epruvetele vopsite din ambele suporturi.
- evaluarea caracteristicilor vopsirilor din punct de vedere al nuanţei, uniformităţii şi intensităţii vopsirii;

- determinarea rezistenţelor vopsirilor: rezistenţa la apă, conform standard SR EN ISO 105 E01/98, rezistenţa la transpiraţie, conform standard SR EN ISO 105 E04/98 şi rezistenţa la frecare, conform standard SR EN ISO 105 X12/98.

IV.5 APLICAREA PE SUPORT DE LEMN A COLORANŢILOR STILBENDISAZOICI (VII-XVI; XVIII-XX)

În scopul solubilizării coloranţilor azo-stilbenici sintetizaţi a fost utilizată baza Lazur. Baza Lazur reprezintă un lac pe bază de emulsie acrilică apoasă cu adaos de: aditivi reologici, antispumanţi, aditivi de întindere, aditivi de dispersie, apă şi coalescenţi pentru formarea filmului. S-au folosit două tipuri de bază Lazur: prima având un pH=7,45 şi un indice de refracţie n=1,3985 în care au fost solubilizaţi coloranţii **(VII; VIII; XV; XVI)**, şi a doua având un pH = 8,31 şi un indice de refracţie n=1,3925 în care au fost solubilizaţi coloranţii **(IX- XIV; XVIII; XIX; XX)**.

Pentru obţinerea probelor s-a folosit pastă albă (XT) cu conţinut de dioxid de titan (Pigment alb 6 C.I. 77 891) de 65%.

S-au efectuat mai multe seturi de probe care diferă între ele prin concentraţia de colorant şi concentraţia de pigment alb (2% colorant-A_1; 5% colorant-A_2; 8% colorant-A_3; 15% colorant A_4). Drept etalon s-a efectuat un standard de alb (A). Probele au fost aplicate prin pensulare uşoară pe un suport de lemn şi apoi uscate la aer.

Aprecierea din punct de vedere colorimetric a coloraţiilor obţinute în urma aplicării pe lemn a probelor coloranţilor stilbendisazoici **(VII-XVI; XVIII-XX)** s-a efectuat prin spectre de reflexie şi măsurători de culoare prin metoda CIELAB pentru toate probele aplicate.

V. CONCLUZII

Teza de doctorat intitulată "Contribuţii la sinteza unor coloranţi direcţi nebenzidinici" abordează aspecte teoretice şi aplicative referitoare la coloranţii direcţi sau substantivi, coloranţi ce fac parte din clasa coloranţilor anionici ce conţin în moleculă minimum două grupe azo şi grupe sulfonice, care sub formă de săruri de sodiu le conferă solubilitate în apă.

Aceşti coloranţi direcţi cu structură azo-stilbenică au avantajul că *sunt lipsiţi de toxicitatea proprie coloranţilor direcţi, ce au în centrul moleculei benzidina şi derivaţi ai acesteia.*

Studiul de literatură prezentat în capitolul I al tezei de doctorat abordează aspecte ce privesc atât tipurile structurale de coloranţi direcţi cât şi aminele aromatice propuse ca potenţiale înlocuitoare ale benzidinei la obţinerea coloranţilor direcţi. În partea finală a acestui capitol sunt tratate noţiuni generale legate de culoare: moduri de percepţie, tipuri de iluminanţi standard recomandaţi de ***CIE*** *(Comission International de l'Eclairage*), date spectrale de reflexie, caracteristicile de bază ale culorii, măsurarea culorii; reprezentarea culorii (***CIE-XYZ;*** spaţiul color uniform ***CIELAB*** etc.)

Pe baza celor prezentate în prima parte a tezei cu privire la necesitatea înlocuirii componentei centrale (benzidina) din coloranţii direcţii cu acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic s-a urmărit sinteza şi caracterizarea unor noi coloranţi direcţi stilbendisazoici având drept componente de cuplare combinaţii cetonice enolizabile *(prima serie)* şi hidroxiderivaţi aromatici *(a doua serie),* aplicarea lor pe suport textil celulozic, proteic, lemn precum şi studiu de culoare al coloraţiilor obţinute.

Rezultatele finale ale cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt următoarele:

1. S-au sintetizat o serie de *6* coloranţi simetrici azo-stilbenici **(I-VI)** *nemenţionaţi în literatură*, derivaţi de la acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Drept componente de cuplare s-au utilizat următoarele combinaţii cetonice enolizabile: acetoacetanilida; acetoacet-2,4-dimetilanilida; acetoacet-2,5-dimetoxi-4-cloranilida; acetoacet-2-cloranilida; acetoacet-2-metilanilida; 5-acetoacetilaminobenzoimidazol-2-ona. Sinteza acestor coloranţi s-a realizat prin bis-diazotarea, prin varianta inversă, a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic urmată de cuplarea cu componentele de cuplare menţionate anterior. Randamentele globale de reacţie au fost cuprinse între 81-90%. Pentru obţinerea coloranţilor mai sus menţionaţi au fost variaţi mai mulţi parametri cu influenţă majoră asupra mersului de reacţie şi anume: raport molar între reactanţi, pH-ul masei de reacţie şi temperatura în etapa de cuplare.

2. Au fost stabilite condiţiile optime de diazotare a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic: temperatura scăzută (0-5°C) şi un raport molar amină:acid de 1:6 suficient pentru asigurarea unui pH acid necesar desfăşurării reacţiei. Pentru etapa de cuplare a fost găsit optim utilizarea unui exces de 3% a tuturor componentelor de cuplare faţă de componenta de diazotare. Reacţia a fost condusă la temperatură situată în jurul valorii de 10°C. Reglarea pH-ului în jurul valorii de 5-6 necesar reacţiei de cuplare, s-a realizat prin adăugarea de acid acetic peste componenta de diazotare în scopul formării cuplului acid acetic/acetat de sodiu la adăugarea soluţiei de componentă de cuplare alcalină. S-a stabilit că soluţiile componentelor de cuplare trebuie adăugate peste suspensia sării de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic, ceea ce evită conducerea reacţiei în mediu alcalin care influenţează negativ atât stabilitatea diazotantei cât şi mersul reacţiei de cuplare.

3. Purificarea compuşilor sintetizaţi a fost efectuată prin cromatografie pe coloană cu faza staţionară oxid de aluminiu 90 (Merck) şi faza mobilă amestec alcool etilic:NH_3 25% în raport 10:1 (v/v).

4. Controlul purităţii coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(I-VI)** a fost efectuat prin cromatografie în strat subţire alegându-se drept metodă optimă metoda unidimensională ascendentă, utilizându-se ca faza staţionară oxid de aluminiu 60 (Merck) şi ca faza mobilă amestec alcool etilic:NH_3 25% în raport 10:1 (v/v). Identificarea valorilo Rf s-a făcut prin vizualizarea directă a spoturilor colorate.

5. Coloranţii stilbendisazoici sintetizaţi **(I-VI)** au fost supuşi analizei elementale (Carlo Erba M-1106) rezultatele obţinute fiind în bună concordanţă cu cele calculate teoretic.

6. Din analiza prin spectrometrie UV-VIS (JASCO V-570) a coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(I-VI)** rezultă că aceştia prezintă un maxim de absorbţie în domeniul vizibil situat la λ_{max} = 420-440nm precum şi două maxime în domeniul ultraviolet datorate interacţiilor de tip n-π * şi π-π* situate la λ_{max} =249-264nm respectiv λ_{max} =222-237nm. Spectrele coloranţilor **(III**) şi **(VI)** care prezintă heteroatomi (N, O) grefaţi pe nucleul aromatic al componentelor de cuplare, pun în evidenţă în domeniul ultraviolet câte o bandă de absorbţie cu valoarea maximelor λ_{max}= 293-305,5nm datorate tranziţiilor n-π*. Gruparea carbonamidică prin rolul său de componentă separatoare limitează fenomenul de conjugare.

7. Din analiza prin spectrometrie IR (BRUKER TENSOR 37) a coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(I-VI)** reiese faptul că în toate cazurile structura grupării amidice secundare este confirmată de banda amidă I ($\nu_{C=O}$) de la 1652-1660cm^{-1}, de banda amidă II (δ_{NH} + ν_{CN}) de la 1507-1510cm^{-1} precum şi de banda amidă III (ν_{CN} + δ_{NH}) de la 1279-1283cm^{-1}. De asemenea, grupării sulfonice prezentă de altfel în structurile tuturor coloranţilor seriei **(I-VI)**, îi corespund în spectru benzile caracteristice vibraţiilor de valenţă asimetrică ($\nu_{SO2}{}^{as}$) de la 1181-

1187cm^{-1} şi simetrică ($\nu_{SO2}{}^{as}$) de la 1077-1079cm^{-1}. Pentru colorantul **(VI),** pe lângă benzile caracteristice grupării amidice secundare, se mai adaugă şi cea datorată vibraţiei de schelet a ciclului benzoimidazolic de la 1558cm^{-1}.

8. Din analiza prin spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară ^{1}H-RMN (BRUKER AVANCE DRX 400MHz) a coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(I-VI)**, se observă că în toate cazurile protonii corespunzători grupării stilbenice apar la o valoare a deplasării δ=7,57-7,61 ppm în timp ce protonii corespunzători grupei carbonamidice apar la o valoare a deplasării δ=11,12-11,83ppm. Protonii grupării sulfonice prezente în toţi coloranţii mai sus menţionaţi se regăsesc în spectru zona δ=13,89-14,46ppm. Existenţa semnalelor de la 3,40-3,51ppm susţin structurile de tip ceto-hidrazonic ale coloranţilor studiaţi. În spectrele ^{13}C-RMN (BRUKER AVANCE DRX 100MHz) ale coloranţilor **(I-VI)** semnalele corespunzătoare atomilor de carbon aparţinând grupării carbonamidice sunt situate la o valoare a deplasării δ=161,15-162,15ppm. De asemenea prezenţa grupării stilbenice în toată seria de compuşi este cofirmată de deplasările situate la o valoare δ=126,38-129,88ppm. Restul acetil al acetoacetanilidelor utilizate drept componente de cuplare în sinteza coloranţilor **(I-VI)**, prezintă în spectrele ^{13}C-RMN ale acestora semnale la o valoare a deplasării δ=198,11-198,90ppm corespunzătoare grupării carbonil, precum şi se semnale la o valoare a deplasării δ=25,68-25,83ppm corespunzătoare grupării metil. În intervalul δ=139,47-140,03ppm este cuprinsă de asemenea şi deplasarea chmică a atomului de carbon purtător a grupării sulfonice.

9. S-au sintetizat o serie de 14 coloranţi simetrici azo-stilbenici dintre care *13 nemenţionaţi în literatură* **(VII-XX)** derivaţi de la acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Drept componente de cuplare s-au utilizat următorii hidroxiderivaţi aromatici: acidul salicilic, amidele N-substituite ale acidului salicilic (obţinute în urma condensării acidului salicilic cu anilina, *o*-cloroanilina, *m*-cloroanilina, *p*-cloroanilina, *o*-bromoanilina, *m*-bromoanilina, *p*-bromoanilina, 3-amino-1-H-1,2,4-triazol, 2-aminobenztiazol)**,** salicilamida, rezorcina, acidul 2-hidroxi-3-naftoic şi acidul 1-hidroxi-2-naftoic. Sinteza acestor coloranţi s-a realizat prin bis-diazotarea, prin varianta directă, a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic urmată de cuplarea cu componentele de cuplare menţionate anterior. Randamentele globale de reacţie au fost cuprinse între 71-82%. Pentru obţinerea coloranţilor mai sus menţionaţi au fost variaţi mai mulţi parametri cu influenţă majoră asupra mersului de reacţie şi anume: raport molar între reactanţi, pH-ul masei de reacţie şi temperatura în etapa de cuplare.

10. Au fost stabilite condiţiile optime de diazotare a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic: temperatura scăzută (0-5°C) şi un raport molar amină:acid de 1:6 suficient pentru asigurarea unui pH acid necesar desfăşurării reacţiei. Noutatea faţă de varianta clasică constă în

separarea prin filtrare la vid a suspensiei sării de bis-diazoniu obţinute. Izolarea sării de bis-diazoniu prin filtrare urmată de spălarea acesteia pe filtru cu apă distilată în scopul îndepărtării sărurilor de sodiu a fost posibilă datorită stabilităţii sale. În ceea ce priveşte reacţia de cuplare, aceasta a fost condusă la temperatură situată în intervalul 8-10°C, iar excesul de 3% a tuturor componentelor de cuplare faţă de componenta de diazotare a fost găsit optim. Referitor la reglarea pH-ului în jurul valorii de 8 aceasta a fost efectuată atât prin ajustarea pH-ului diazotantei în jurul valorii de 3-4 cu ajutorul unei soluţii de carbonat de sodiu, cât şi prin adăugarea treptată a aceleiaşi soluţii pe parcursul reacţiei de cuplare. A fost găsită optimă adăugarea componentei de diazotare peste componenta de cuplare în cazul coloranţilor **(XV)** şi **(XVIII)** respectiv aplicarea metodei inverse în cazul coloranţilor **(VII-XIV; XVI; XVII; XIX; XX)**.

11. Purificarea compuşilor sintetizaţi a fost efectuată prin recristalizare din amestec de dioxan:piridină (90:10) (v/v).

12. Controlul purităţii coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(VII-XX)** a fost efectuat prin cromatografie în strat subţire alegându-se drept metodă optimă metoda unidimensională ascendentă, utilizându-se ca faza staţionară silicagel 60F-254 şi ca faze mobile amestecuri de eluenţi utilizaţi în general la separarea coloranţilor direcţi (vezi tabel **II.9** cap. II.2). Identificarea valorilor Rf s-a făcut prin vizualizarea directă a spoturilor colorate.

13. Separarea coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(VIII-XV; XVIII; XX)** a fost efectuată şi prin tehnica cromatografiei de lichide de înaltă presiune (JASCO cu detector UV-VIS) utilizând drept fază staţionară o coloană Nucleosil 18 cu fază inversă iar drept fază mobilă metanol apos (83%), în regim de eluţie isocratică. Astfel s-a determinat calitativ formarea compuşilor azo-stilbenici menţionaţi. Din analiza prin spectrometrie de absorbţie VIS (CECIL CE 7200, Perkin Elmer λ_{12}) a coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(VII-XX)** rezultă că aceştia prezintă un maxim de absorbţie în domeniul vizibil situat la λ_{max}=401-541nm

14. Coloranţii stilbendisazoici sintetizaţi **(VII-XV; XVII-XX)** au fost analizaţi prin spectrometrie IR (JASCO FT/IR-4200; Specord M80). Prezenţa grupării amidice secundare din coloranţii **(VIII-XIV; XVII)** este confirmată de banda amidă I ($\nu_{C=O}$) de la 1630-1673cm^{-1} de banda amidă II (δ_{NH} + ν_{CN}) de la 1534-1552cm^{-1}, respectiv de banda amidă III (ν_{CN} + δ_{NH}) de la 1228-1288cm^{-1} De asemenea, grupării sulfonice prezentă de altfel în structurile tuturor coloranţilor seriei îi corespund în spectru benzile caracteristice vibraţiilor de valenţă asimetrică ($\nu_{SO2}{}^{as}$) de la 1168-1260cm^{-1}, şi simetrică ($\nu_{SO2}{}^{as}$) de la 1024-1077 cm.$^{-1}$ În spectrul colorantului **(XVII)**, apar şi benzile datorate vibraţiei de schelet ale ciclului benztiazolic de la 1534cm^{-1}, 1446cm^{-1}, respectiv 709cm^{-1}. Benzile caracteristice grupării OH fenolice apar în spectrele tuturor coloranţilor analizaţi; ($\nu_{C\text{-}O}$) fenolic; între 1168-1233cm^{-1}; (δ_{OH}) fenolic între 1300-

1400cm^{-1}. Pentru cei doi coloranţi înrudiţi **(XIX; XX)** gruparea carboxilat este pusă în evidenţă prin vibraţia de valenţă a grupării carbonilice ($\nu c{=}o^{as}$) asimetrică, situată în spectru în intervalul 1616-1633cm^{-1} şi cea simetrică ($\nu c{=}o^{s}$) în intervalul 1387-1389cm^{-1}

15. Din analiza prin spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară ^{13}C-RMN (BRUKER AVANCE DRX 100MHz) a coloranţilor stilbendisazoici sintetizaţi **(VIII-XV; XIX; XX)**, se observă că toate deplasările atomilor de carbon ai grupei stilbenice sunt situate în intervalul 124,45-126,83ppm. Semnalele corespunzătoare atomilor de carbon aparţinând grupării carbonamidice secundare din compuşii **(VIII-XIV)** se plasează în intervalul 164,10-166,59ppm. În intervalul δ=135,42-139,91ppm este cuprinsă de asemenea şi deplasarea chimică a atomului de carbon purtător al grupării sulfonice, pentru toţi coloranţii analizaţi. Gruparea carboxilică din coloranţii **(XIX)** şi **(XX)** este confirmată de deplasările chimice de la 171,35ppm şi respectiv 172,98ppm. În ceea ce priveşte colorantul **(XVIII)** din spectrul ^{1}H-RMN (BRUKER AVANCE DRX 400MHz) este elucidată poziţia 4 de cuplare a sării de bis-diazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic cu rezorcina.

16. Analiza prin spectrometrie de masă (Thermo-Finnigan LC-QESI-MS) a condus la punerea în evidenţă în cazul colorantului **(XI)**, a picului molecular m/z=887$[M_{1}\cdot]^{+}$; a aducţilor m/z=931,3$[M_1+2Na]^{+}$; m/z=955,1$[M_1+3Na]^{+}$; şi a unor fragmente de scindare: m/z=688$[M_2-A]^{+}$; m/z=673,39$[M_2-B]^{+}$. (vezi schema **II.8** cap.II.2). Pentru colorantul **(XVI)** au fost decelate fragmentele; m/z=685,1 $[M-2SO_3]^{+}$; m/z=676,3 $[M-2A]^{+}$;m/z=339,1$[M_B-A]^{+}$ (vezi schema **II.9** cap.II.2)

În vederea introducerii în practică a unui colorant nou, este importantă stabilirea caracteristicilor vopsirilor din punct de vedere al nuanţei, uniformităţii şi intensităţii vopsirii precum şi determinarea rezistenţelor vopsirilor: rezistenţa la apă, transpiraţie şi frecare. În urma acestor determinări pentru coloranţii **(I-VI)** s-au concluzionat următoarele:

17. Afinitatea tuturor coloranţilor studiaţi pentru suportul proteic este mai bună comparativ cu cea pentru suportul celulozic. Acest fapt este consecinţa tipului de interacţie colorant-fibră. Astfel în cazul suportului celulozic legăturile între acesta şi coloranţi sunt în mare măsură de natură intermoleculară şi anume van de Waals, în timp ce în situaţia suportului proteic legăturile între acesta şi coloranţi sunt de natură ionică. Datorită acestor tipuri de interacţie se explică şi epuizarea mai mică a flotelor reziduale de vopsire a suportului textil celulozic cu coloranţii menţionaţi în comparaţie cu cea a flotelor reziduale de vopsire a suportului textil proteic. Valorile rezistenţelor umede pentru lână sunt în cazul tuturor coloranţilor superioare celor pentru bumbac. Se poate concluziona faptul că doar compuşii **(I, II, IV** şi **V)** pot fi utilizaţi la vopsirea suporturilor celulozice (bumbac) şi proteice (lână) cu condiţia îmbunătăţirii solubilităţii produselor ca atare şi a capacităţii de egalizare la aplicare.

Studiul de culoare în sistem ***CIELAB*** a ambelor serii de coloraţi sintetizaţi a fost sugerat de existenţa unui insuficient număr de date cu privire la relaţiile structură, culoare aparţinând coloranţilor nebenzidinici în general şi a celor azo-stilbenici în special.

Măsurătorile de culoare (Minolta 3229d) au fost efectuate pe suporturile textile celulozice şi proteice vopsite cu coloranţii azo-stilbenici **(I-VI)**, rezultatele fiind reprezentate atât în coordonate rectangulare *(L*, a*, b*)* cât şi în coordonate cilindrice *(L*, C*, h°)* iar diferenţele de culoare *(ΔE*)* obţinute fiind raportate la suporturile nevopsite, respectiv vopsite cu primul colorant din serie **(I)**. Diferenţele de culoare *(ΔE*)* au fost exprimate ca diferenţe de luminozitate *(ΔL*),* de saturaţie *(ΔC*),* de nuanţă *(Δh°)* concluzionându-se următoarele:

18. În seria de coloranţi azo-stilbenici (**I-VI**) datorită structurilor înrudite, nuanţele vopsirilor obţinute cu aceştia sunt apropiate variind de la galben la galben-roşcat.

19. În toate cazurile vopsirilor analizate diferenţele de culoare *(ΔE*)* sunt influenţate de natura iluminantului utilizat (***D65, A, F2***).

20. De asemenea, în cazul tuturor compuşilor studiaţi şi pentru toţi iluminanţii, parametrii *a*, b** şi *Δh°* sunt pozitivi. Aceasta arată o abatere spre portocaliu a mostrelor vopsite faţă de cele nevopsite din acelaşi tip de suport. Pentru vopsirile pe bumbac, diferenţele de saturaţie *(ΔC*)* înregistrate sunt negative fiind o dovadă a faptului că mostrele vopsite cu coloranţii **(II-VI)** sunt mai puţin saturate decât cea luată drept standard, adică vopsită cu colorantul **(I).** Pentru vopsirile pe lână diferenţele de saturaţie *(ΔC*)* înregistrate sunt negative doar în cazul vopsirilor coloranţilor **(III)** şi **(VI)** (care prezintă substituenţi voluminoşi) fiind o dovadă a faptului că acestea sunt mai puţin saturate decât cea luată ca standard, adică vopsirea cu colorantul **(I)**. De asemenea se constată că, în general vopsirile obţinute prin aplicarea pe suport proteic a coloranţilor **(I-VI)**, sunt mai terne decât cele obţinute prin aplicarea lor pe suport celulozic.

Măsurătorile de culoare (Minolta 3220d) au fost efectuate pe peliculele obţinute în urma aplicării pe lemn a probelor rezultate prin amestecarea în diferite concentraţii a coloranţilor azo-stilbenici **(VII-XVI; XVIII-XX)** cu Pigment alb 6 (C.I. 77 891) (TiO_2). Rezultatele au fost reprezentate atât în coordonate rectangulare *(L*, a*, b*)* cât şi în coordonate cilindrice *(L*, C*, h°)* iar diferenţele de culoare *(ΔE*)* obţinute au fost raportate la un standard de alb concluzionându-se următoarele:

21. În seria de coloranţi azo-stilbenici **(VII-XVI; XVIII-XX)** natura componentelor de cuplare este decisivă în nuanţa peliculelor. Astfel în amestec cu dioxid de titan coloranţii **(VII; VIII; XV)** au nuanţe de galben, coloranţii **(IX-XIV)** de galben-roşcat; coloranţii **(XVIII; XX)** de brun, brun-roşcat; colorantul **(XIX)** de albastru.

22. În toate cazurile peliculelor analizate diferenţele de culoare *(ΔE*)* sunt influenţate de natura iluminantului utilizat (***D65, A, F2****)*.

23. Aşa cum era de aşteptat, valorile luminozităţii *(L*)* şi ale saturaţiei *(C*)* culorilor peliculelor tuturor coloranţilor studiaţi **(VII-XVI; XVIII-XX),** prezintă o variaţie invers proporţională, respectiv direct propoţională în raport cu concentraţia de aplicare a colorantului. De asemenea, se poate observa faptul că, având la dispoziţie înregistrările valorilor unghiului tonal *(h^0)* care exprimă cel mai bine şi într-un mod intuitiv culoarea, pot fi exprimate cu mare precizie nuanţele tuturor peliculelor coloranţilor azo-stilbenici aplicaţi. Astfel, analiza de culoare a permis obţinerea unor corelaţii structură-culoare pentru unii din coloranţii luaţi în studiu. Observând valorile diferenţelor de culoare *(ΔE*)* ale peliculelor coloranţilor **(VII-XVI; XVIII-XX)**, raportate la un standard de alb, se poate concluziona faptul că aceştia prezintă o mare putere de colorare.

Rezultatele originale obţinute pe parcursul desfăşurării lucrărilor de cercetare în cadrul tezei de doctorat sunt următoarele:

1. **M. E. Grad**, V. Rădiţoiu, L. Wagner, A. Rădiţoiu, A. X. Lupea, *Rev. Chim,*. **2007**, 58(8), 786-789
2. **M. E. Grad,** V. Rădiţoiu, L. Wagner, A. Rădiţoiu, G. M. Simu, A. X. Lupea, *Lucrările Simpozionului Zilele Academice Timişene, Ediţia a X-a, 24-25 mai*, **2007**, 33
3. **M. E. Grad,** G. Simu, S. G. Muntean, A. X. Lupea, *Rev. Chim.,* **2007**, 58(2), 214-217
4. **M. Grad,** G. Simu, S. Hora, *Ann. West. Univ. Timişoara, ser. Chem.*, **2004**, 13(1), 17-22
5. **M. Grad,** A. X. Lupea, G. Simu, S. Hora, *XXXVIIIth Romanian Chemistry Conference, Călimăneşti-Căciulata, Vâlcea, 6-8 octombrie,* **2004**, 155
6. **M. Grad.,** A. X. Lupea, G. Simu, S. Muntean, *Lucrările simpozionului: Zilele Academice Timişene, Editia a IX-a, 26-27 mai*, **2005**, 135
7. **M. Grad,** G. M. Simu, A. X. Lupea, Şt. Tomas, A. Pascariu, *Rev. Roum. Chim.*, **2008**, *53(2)*, 107-111
8. **M. E. Grad,** G. M. Simu, S. G. Muntean, A. X. Lupea, *The 14th Symposium on Analytical and Enveromental Problems, Szeged, 24 september*, **2007**, 344-347
9. **M. E. Grad**, M. G. Simu, S. Tomici, S. G. Muntean, *5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries-ICOSECS, Ohrid, Macedonia,* **2006**, Book of Abstract vol. II, OCH-22, 446

10. **M. Grad,** S. Popa, *Scientitific and Technical Bulletin, Universitatea Aurel Vlaicu Arad*, **2006**, 11(XII), 42-45

11. **M. E. Grad,** G. Simu, S. Tomici, *140 de ani de la înfiinţarea Academiei Române, Timişoara 13 aprilie,* **2006**, 118-123, CD-ROM

12. **M. Grad,** G. Simu, S. Tomici, A. X. Lupea, *Studia Univ. Vasile Goldiş, ser. Ştiinţele Vieţii,* **2007**, 17-1, 75-78

13. **M. E. Grad,** V. Rădiţoiu, S. Popa, D. Jurcău, A. X. Lupea, *Rev. Chim.*, **2008**, 59(12), 1355-1360

14. **M. E. Grad**, G. M. Simu, M. Milea, M. A. Pădure, A. X. Lupea, *The 15th Symposium on Analytical and Enveromental Problems, Szeged, 22 september*, **2008**, 242-245

BIBLIOGRAFIE

1. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Sinteze de Coloranţi Azoici", vol 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987, p.207, 220
2. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", 2-nd ed, Oliver & Boyd, London, 1954, p.172
3. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres",4-th ed., Griffin, London, 1970, p.406
4. L. Floru, H. W. Langfeld, C. Tărăbăşanu–Mihăilă, "Coloranţi Azoici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981, p.341, 342, 23, 33, 123
5. L. Floru, H. W. Langfeld, C. Tărăbăşanu–Mihăilă, R. Palea, "Chimia şi Tehnologia Intermediarilor Aromatici şi a Coloranţilor Organici", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980, p.348, 453, 476, 356, 361, 368, 471, 305, 317
6. M. Grindea, T. Forst, A. Hanganu, "Tehnologia Vopsirii şi Imprimării Textilelor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p.28, 273
7. C. Dăescu, "Procese Fundamentale în Tehnologia Chimică Textilă", Editura Waldpress, Timişoara, 2002, p.81, 186, 257, 211
8. H. Wicki, *Sandoz LTD.*, US 446838 (Aug.28, 1984)
9. D. A. Brode, *Crompton & Knowles Corp.*, FR 2452513 (Oct.24, 1980)
10. A. Käser, *Ciba Geigy Co.*, US 4515599 (May.7, 1985)
11. Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, 2nd ed., Vol 3, 1956, p. 3254
12. A. D. Sule, J. P. Shukla, *Book. Pap.-Jt. Technol. Conf. ATIRA, SITRA, NITRA ,BTRA*, 37th 357-365, C.A.125, 117212m, 1996
13. L. Macoviciuc, M. Dobrovăţ, *Ind. Text.*, 47 (2), 103-107, C.A. 125 , 224381n, 1996
14. I. V. A. Havlik, D. Dina, I. Havlik, *Colorom*, RO 92732, (Oct.30, 1987)
15. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, I. Havlik, D. Dina, S. N. Ioniţă, *Colorom*, RO 92754, (Oct.30, 1987)
16. H. Nickel, K. H. Schundehutte, *Bayer A. G.*, GB 1349611, (Apr.10, 1974)
17. W. Hanhart, *Soc. Pour l' ind. chim. á Bâle*, US 2405353, (Aug.6, 1946), C.A. 40, 6826[4], 1946
18. R. R. Davies, *Imperial Chemical Industries Ltd.*, Brit 760710, (Nov.7, 1956), C.A. 51, 9168d, 1957

19. E. Huber, O. Wahl, J. Hilger, *Farbenfabrik Bayer A. G.*, Ger. 935565,(Nov.24, 1955), C.A. 50, 4520b, 1950

20. K. Nakaguchi, *Showa Kagaku Kogyo Co. Ltd.* Japan Kokai 7394729, (Dec.6, 1973), C.A. 80, 134919h, 1974

21. K. Nakaguchi, *Showa Chemical Industries .Ltd.* Japan Kokai 7695429, (Aug.21, 1976), C. A. 85, 194090c, 1976

22. K. Nakaguchi, *Showa Chemical Industries, Ltd.* Japan Kokai 7562226, (May.28, 1975), C.A. 83, 133364g, 1975

23. A. Zdneck, *Sandoz Patent–G.m.b.H.* Ger. Offen. 2504868, (Nov.13, 1975), C.A. 84, 6180q, 1975

24. T. Tabei, Y. Aizawa, S. Mori, *Nippon Kayaku Co. Ltd*. Japan Kokai 7457029, (Jun.3, 1974), C.A. 81, 171340n, 1974

25. D. C. Wilson, J. Shofield, J. F. Dawson, E. Teale, S. Partington, *Yorkshire Chemicals Ltd.* Brit. 1375787, (Nov.27, 1974), C.A. 82, 141603d, 1975

26. A. Kujawski, J. Jablonski, L. Szuster, A. Gawlowski, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. 93050, (Nov.30, 1977), C. A. 89, 26019a, 1978

27. A. Kujawski, J. Jablonski, L. Szuster, A. Gawlowski, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. 93030, (Nov.15, 1977), C.A. 89, 112335g, 1978

28. C. Vogel, H. Wichi, *Sandoz-Patent-G.m.b.H.*, Ger Offen. 2637922, (Mar.17, 1977), C.A. 86, 173062a, 1977

29. A. Kujawski, J. Jablonski, L. Szuster, T. Michalczyk, W. Papiersky Pawlowsky, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwniko*, Pol. 82016, (Jul.15, 1976), C.A. 86, 107987e, 1977

30. A. Zdneck, *Sandoz Patent–G.m.b.H.* Ger. Offen. 2733107, (Feb.9, 1979), C.A. 88, 154324n, 1977

31. R. Bermes, R. Dyllick-Brenzinger, H. K. Beck, *BASF A.-G.*, Ger Offen. DE 4227591, (Feb.24, 1994), C.A. 121, 85710w, 1994

32. J. Jr. E. Radigan, L. V. Isganitis, W. E. Solodar, K. B. Gundlach, *Xerox Corp*. U.S. U.S. 5360472, (Nov.1, 1994), C.A. 123, 58792j, 1995

33. K. Hassenrueck, K. H. Reinhardt, P. Wild, K. Wunderlich, *Bayer A.* G., Ger Offen. DE 4340354, (Jun.1, 1995), C.A. 123, 172627j, 1995

34. H. Chiaki, S. Matsubara, T. Naito, *Orient, Chemical Industries, Ltd*. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 6232150, (Feb.12, 1987), C.A. 107, 24801p, 1987

35. A. Kujawski, A. Gawlowski, L. Szuster, J. Jablonski, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 137329, (Mar.31, 1987), C.A. 114, 64243m, 1991

36. A. Fasciati, *Ciba Geigy A. G.*, Ger Offen. 2926184, (Jan.10, 1980), C.A. 92, 199744y, 1980

37. W. Mennicke, *Bayer A. G.,* Ger. Offen. DE 3432413, (Mar.13, 1986), C.A. 106, 6401k, 1987

38. H. J. Degen, R. Bermes, S. Pfohl, *BASF A. G.*, Ger. Offen. DE 3641233, (Jun.16, 1988), C.A. 109, 151433n, 1988

39. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowski, J. Jablonski, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 144870, (Jul.30, 1988), C.A. 112, 200594q, 1990

40. S. B. Smith, *Du Pont de Nemours, E. I. and Co.* US 4118182, (Oct.3, 1978), C.A. 90, 40201f, 1979

41. H. Eilinsfeld, G. Hansen, G. Seybold, G. Zeidler, *BASF A. G*, Ger. Offen. 2901654, (Jul.31, 1980), C.A. 93, 201645e, 1980

42. A. Kujawski, A. Gawlowski, L. Szuster, J. Jablonski, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 106948, (Jan.31, 1980), C.A. 94, 141186t, 1981

43. A. Gerbaux, A. Brulard, *Althouse Tertre (ATSA)*, Belg. 885270, (Mar.17, 1981), C.A. 95, 152102y, 1981

44. A. Kujawski, A. Gawlowski, L. Szuster, J. Jablonski, O. Marek, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 137328, (Sep.30, 1987), C.A. 114, 64244n, 1991

45. M. A. Perkins, H. K. Urion, *Du Pont*, US 3905949, (Sep.16, 1975)

46. A. A. Komander, F. Robertson Johnson, *ICI LTD.*, GB 1409326, (Oct.8, 1975)

47. Ulmann's Enzyclopedie der Technischen Chemie, vol IV, Urban & Schwarzenberg, Műnchen-Berlin, 1953, p.84, 114

48. R. Pedrazzi, *Sandoz LTD*, GB 1436965, (May.26, 1976)

49. N. Armbrecht, W. Bauer, J. Ribka, *Cassella A. G.* DE 3134063, (Mar.10, 1983)

50. H. Kramb, *Bayer A. G.,* GB 1359454, (Jul.10, 1974)

51. W. Bauer, J. Ribka, *Cassella Farbwerke Mainkur, A. G.*, DE 2541007, (Mar.17, 1977)

52. W. Czajovski, *Dyes Pigm.*, **1991**, 17, 297-302

53. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, D. Todorov, *Colorom*, RO 93821, (Febr. 29, 1988)

54. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, E. Ciobotea, I. Havlik, *Colorom*, RO 93526, (Dec.31, 1987)
55. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, C. D. Olariu, *Colorom*, RO 93356, (Dec.31, 1987)
56. A. Arsac, J. P. Chapelle, *Ungine Kuhlmann*, GB 1401750, (Jul.30, 1975)
57. A. Arsac, J. P. Chapelle, *Ungine Kuhlmann*, GB 1404380, (Aug.28, 1975)
58. *ACNA S. P. A.*, GB 1467656, (Mar.16,1977)
59. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, D. Todorov, *Colorom*, RO 93820, (Febr.29, 1988)
60. I. V. A. Havlik, D. Gageonea, I. Havlik, *Colorom*, RO 93816, (Febr.29, 1988)
61. J. Szadowski, M. R. De Giorgi, *Dyes Pigm*., **1995**, 39, 431-436
62. H. R. Bolliger, H. A. Potts, *Ciba Geigy, A. G*., US 3852029, (Dec.3, 1974)
63. H. F. Andrew, W. E. Stephen , *ICI LTD*, GB 837953, (Jun.15, 1960)
64. R. Schaulin, *Ciba Geigy Corp.* ,US 4997919, (Mar.5, 1991)
65. H. F. Andrew, *ICI LTD*, GB 828353, (Febr.17, 1960)
66. K. Mix, E. Feess, *Cassella Farbwerke Mainkur A. G.*, EP 0073965, (Mar.16, 1983)
67. H. Springer, *Hoechst A. G*., CS 212710, (Mar.26, 1982)
68. K. Saitmacher, P. Vermehren, T. Beck, *Hoechst A. G*., PL 305794, (May.15, 1995)
69. J. S. Bae, H. S. Freeman, A. El-Shafei, *Dyes Pigm*., **2003**, 57, 121-129
70. T. Şişmanoğlu, S. Pura, A. S. Baştuğ, *Dyes Pigm*., **2006**, 70, 136-142
71. F. Al-Momani, E. Touraud, J. R. Degorce-Dumas, J. Roussy, O. Thomas, J. *Photochem. Photobiol., A Chemistry*, **2002**, 153, 191-197
72. U. Bali, E. Çatalkaya, F. Şengül, *J. of Hazard. Mat. B*, **2004**, 114, 159-166
73. P. K. Malik, S. K. Saha, *Sep. Pur. Techn.* **2003,** 00, 1-10
74. S. D. Kalme, G. K. Parshetti, S. U. Jadhav, S. P. Govindwar, *Biores. Technol*., **2007**, 98, 1405-410
75. M. Bhaskar, A. Gnanamani, R. J. Ganeshjeevan, R. Chandrasekar, S. Sadulla, G. Radhakrishnan, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1018, 117-123
76. A. Pielesz, *J. Molec. Structure*, **1999**, 511-512, 337-344
77. E. Longstaff, *Dyes Pigm*., **1983**, 4, 243-304
78. P. Gregory, *Dyes Pigm*., **1986**, 7, 45-56
79. C-S. Lu, S-D. Huang, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 696, 201-208
80. S. F. Zakreywski, "Principles of Enveromental Toxicology", American Chemical Society, Washington DC, 1991, p.71, 90
81. K. T. Chung, P. Adris, *Toxicol. in Vitro*, **2003**, 17, 145-152
82. P. Rajaguru, L. J. Fairbairn, J. Ashby, M. A. Willington, S. Turner, L. A. Woolford, N. Chinnasamy, J. A. Rafferty, *Mutat. Res*. **1999**, 444, 175-180

83. C. Novotnỳ, N. Dias, A. Kapanen, K. Malachovà, M. Vàndrovcovà, M. Itävaara, N. Lima, *Chemosphere*, **2006**, 63, 1436-1442

84. S. W. Oh, M. N. Kang, C. W. Cho, M. W. Lee, *Dyes Pigm*., **1997**, 33(2), 119-135

85. T. Ohe, T. Watanabe, K. Wakabayashi, *Mutat. Res*., **2004**, 567, 109-149

86. J. Szadowski, Z. Niewiadomski, *Dyes Pigm*., **1992**, 19, 41-49

87. M. M. Shahin, D. Rouers, A. Bugaut, G. Kalopissis, *Mutat. Res*., **1980**, 79, 289-306

88. D. Hinks, H. S. Freeman, M. Nakpathom, J. Sokolowska, *Dyes Pigm*., **2000**, 44**,** 199-207

89. G. Gong, X. Gao, J. Wang, D. Zhao, H. S. Freeman, *Dyes Pigm*., **2002**, 53, 109-117

90. J-S. Bae, H. S. Freeman, S. H. Waren, L. D. Claxton, *Mutat. Res*. **2006**, 603, 173-185

91. J-S. Bae, H. S. Freeman, *Dyes Pigm*., **2007**, 73, 81-85

92. K. A. Bello, K. Shen, D. Zhao, M. Esancy, H. Freeman, *Dyes Pigm*., **2000**, 46**,** 121-128

93. Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, 3rd ed., Vol 2, 1971, p 2315, 2439

94. Y. C. Chao, Y. I. Pan, *Dyes Pigm*., **1996**, 31 (3), 253-262

95. *Du Pont*, GB 1452986, (Oct. 20, 1976)

96. D. Brode, *Crompton & Knowles Corp*, US 4490151, (Dec.25, 1984)

97. F. Walker, J. Prince, *Hollyday Co LTD LB*, GB 1601232, (Oct.28, 1981)

98. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowsky, J. Jablonsky, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 146485, (Feb.28, 1989), C.A.112, 200597t, 1990

99. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowsky, J. Jablonsky, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 144867, (Jul.30, 1988), C.A. 112, 218758f, 1990

100. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowsky, J. Jablonsky, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 144872, (Jul.30, 1988), C.A. 112, 218759j, 1990

101. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowsky, J. Jablonsky, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 146484, (Feb.28, 1989), C.A. 112 A 218760a, 1990

102. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowsky, *Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 144869, (Jul.30, 1988), C.A. 112; 236894b, 1990

103. A. Kujawski, L. Szuster, A. Gawlowsky, J. Jablonsky, M. Olma, *Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemyslu Barwnikow "Organika"*, Pol. PL 146486, (Feb.28, 1989), C.A.,112; 236895c, 1990

104. H. Sanielevici, F. Urseanu, "Sinteze de intermediari aromatici", vol 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p.335
105. *Nippon Kayaku KK*, GB 1501070, (Feb.15 1978)
106. Y. C. Chao, S. S. Yang, *Dyes Pigm*., **1995**, 29(2), 131-138
107. J. Szadowski, Z. Niewiadomski, K. Wojciechowski, *Dyes Pigm*., **2001**, 50**,** 87-92
108. L. Yan, L. Wei, Z. Yuzhen, L. Dongzhi, *Dyes Pigm*., **2005**, 65, 35-37
109. H. S. Freeman, J. F. Esancy, M. K. Esancy, K. P. Mills, W. M. Whakey, *Dyes Pigm*., **1987**, 8, 417-430
110. F. Calogero, H. S. Freeman, J. F. Esancy, W. M. Whaley, *Dyes Pigm*., **1987**, 8, 431-437
111. S. Zhang, X. Cheng, J. Yang, *Dyes Pigm*., **1999**, 43**,** 167-172
112. R. Krishnan, N. Sekar, S. Seshadri, *Dyes Pigm*., **1986**, 7, 457-465
113. J. Szadowski, *Dyes Pigm*., **1990,** 14**,** 217-224
114. M. A. Hanna, A. A. Al-Sarawy, I. G. Rashed, F. K. M. Wali, *Dyes Pigm*., **2007,** 75**,** 556-566
115. J. V. Alderson, E. Atherton, A. N. Derbyshire, *J. Soc. Dyers Colour*., **1961,** 77(12), 657-659
116. S. Popa, D. Jurcău, C. Jurcău, N. Pleşu, " Pigmenţi Organici ," vol I, Ed. Orizonturi Universitare, Timişoara, 2005, p.19, 21, 35, 61, 69, 92, 91, 53
117. R. M. Christie, R. M. Mather, R. H. Wardman, "The Chemistry of Colour Application" Blackwell Science 2000, p.193, 191, 196
118. F. W. Billmeyer Jr. "Principles of Color Technology" 2nd ed., Wiley Interscience, New-York, 1981, 37,63
119. H. G. Völz, "Industrial Color Testing", VCH Weinheim, 1995, 26, 28
120. D. L. Mac Adam " Color Measurement", Springer Verlag , Berlin, 1981, 163
121. F. J. J. Clarke, R. Mc Donald, B. Rigg, *J. Soc. Dyers Colour*., **1984**, 100(4), 128-132
122. M. R. Luo, B. Rigg, *J. Soc. Dyers Colour*., **1987**, 103(2), 86-94
123. A. Hard, L. Sivik, *Col. Res. Appl*., **1981**, 6(3), 129-138
124. K. McLaren, *Col. Res. Appl*., **1985**, 10, 124-125
125. M. L. Gulrajani, M. Kaur, V. Kapur, D. Agarwal, *Colourage*, **1996**, 3, 39-43
126. M. L. Gulrajani, S. Dhanjal, V. Kapur, D. Agarwal, *Colourage*, **1996**, 7, 41-50
127. T. C. Patton, "Pigment Handbook", vol. III, Wiley Interscience, New York, 1973, p.248
128. M. Melgosa, *Col. Res. Appl*., **2000**, 25(1), 49-55
129. Y-K. Lee, *Dental. Mat*., **2005**, 21, 678-682
130. M. J. Moyano, A. J. Meléndez-Martinez, J. Alba, F. J. Heredia, *Food Res. Inter*., **2008**, 41, 513-521

131. S. Karaman, H. Gunal, S. Ersahin, *Construct. Build. Mater.*, **2006**, 20, 348-354

132. N. Harkness, *Optics & Laser Technol.*, **2006**, 38, 219-229

133. M. Senthilkumar, *Dyes Pigm.*, **2007**, 75, 356-361

134. S. M. Burkinshaw, N. Kumar, *Dyes Pigm.*, **2008**, 76**,** 799-809

135. S .M. Burkinshaw, D. S. Jeong , *Dyes Pigm.*, **2008**, 77, 171-179

136. D. Mijin, G. Ušćumlić, N. Perišić-Janjić, I. Trkulja, M. Radetić, P. Jovančić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2006**, 71 (5), 435-444

137. J. F. Gonnet, *Food Chem.*, **2001,** 75, 473-485

138. H. Zollinger, "Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments" 3[rd] ed, Wiley VCH, 2003, p.168, 176, 174

139. A. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, "Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică", Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983, p.43, 32, 180,

140. S. Mager, "Analiză structurală organică", Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979, p.233, 292, 47, 286

141. A. Pielesz, H. S. Freeman, A. Wesełucha-Birczyńska, M. Wysocki, A. Włochowicz, *J. Molec. Structure*, **2003**, 651-653, 405-418

142. A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani, M. H. Habibi, M. R. A. Poor Heravi, M. Abdollahi-Alibeik, *Spectrochim. Acta Part A*. **2006**, 63, 247-254

143. N. Sekar, *Colourage*, **1995**, 42, 2, 45-52

144. N. Sekar, *Colourage*, **1994**, 41, 7, 61-66

145. K. Bhattacharya, A. K. Patra, *Colourage*, **2005**, 52, 49-55

146. **M. E. Grad**, V. Rădiţoiu, L. Wagner, A. Rădiţoiu, A. X. Lupea, *Rev. Chim***.** **2007**, 58(8), 786-789

147. **M. E. Grad,** V. Rădiţoiu, L. Wagner, A. Rădiţoiu, G. M. Simu, A. X. Lupea, *Lucrările Simpozionului Zilele Academice Timişene, Ediţia a X-a, 24-25 mai,* **2007**, 33.

148. V. Pelloni-Tamaş, F. Iohan, "Cromatografia în strat subţire", Editura Tehnică, Bucureşti, 1971, p. 259

149. C. Liteanu, S. Gocan, T. Hodişan, H. Naşcu, "Cromatografia de lichide", Editura Ştiinţifică Bucureşti, 1974, p.114

150. M. Holčapek, P. Jandera, P. Zderadička, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 926, 175-186

151. E. Ertaş, H. Özer, C. Alasalvar, *Food Chem.*, **2007**, 105, 757-760

152. D. Vanérkova, P. Jandera, J. Hrabica, *J. Chromatogr.A*, **2007**, 1143, 112-120

153. K. Venkataraman, "The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", Wiley Interscience, New York, 1977, 204

154. A. Lyčka, *Dyes Pigm.*, **1999**, 43, 27-32

155. C. Ràfols, D. Barceló, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 777, 177-192

156. W. J. Epolito, Y. H. Lee, L. A. Bottomley, S. G. Pavlostathis, *Dyes Pigm*., **2005**, 67, 35-46

157. L. Adriaensen, F. Vangaever, R. Gijbels, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 231-232, 348-352

158. M. Holčapek, K. Volnà, D. Vaněrkovà, *Dyes Pigm*., **2007**, 75, 156-165

159. Y. Z. Liu, J. Yu, M. X. Xie, Y. Chen, G. Y. Jiang, Y. Gao, *J. Chromatogr. A.*, **2006**, 125, 95-103

160. M. Ma, X. Luo, B. Chen, S. Su, S. Yao, *J. Chromatogr. A.*, **2006**, 1103 ,170-176

161. **M. E. Grad,** G. Simu, S. G. Muntean, A. X. Lupea, *Rev. Chim.* **2007**, 58(2), 214-217

162. **M. Grad,** G. Simu, S. Hora, *Ann. West Univ. Timişoara, ser. Chem.*, **2004**, 13(1), 17-22

163. **M. Grad,** A. X. Lupea, G. Simu, S. Hora, *XXXVIII^th^ Romanian Chemistry Conference, Călimăneşti-Căciulata, Vâlcea, 6-8 octombrie*, **2004**, 155

164. **M. Grad,** A. X. Lupea, G. Simu, S. Muntean, *Lucrările simpozionului Zilele Academice Timişene, Editia a IX-a, 26-27 mai*, **2005**, 135.

165. **M. Grad,** G. M. Simu, A. X. Lupea, Şt. Tomas, A. Pascariu, *Rev. Roum. Chim*., **2008**, *53(2)*, 107-111

166. **M. E. Grad,** G. M. Simu, S. G. Muntean, A. X. Lupea, *The 14th Symposium on Analytical and Enveromental Problems, Szeged, 24 september*, **2007**, 344-347

167. **M. E. Grad**, M. G. Simu., S. Tomici S. G. Muntean, *5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries-ICOSECS, Ohrid, Macedonia,* **2006**, Book of Abstract vol. II, OCH-22, 446

168. **M. Grad,** S. Popa, *Scientitific and Technical Bulletin, Universitatea Aurel Vlaicu Arad,* **2006**, 11(XII), 42-45

169. **M. E. Grad,** G. Simu, S. Tomici, *140 de ani de la înfiinţarea Academiei Române, Timişoara 13 aprilie,* **2006**, 118-123, CD-ROM

170. **M. Grad,** G. Simu, S. Tomici, A. X. Lupea, *Studia Univ. Vasile Goldiş, ser. Ştiinţele Vieţii,* **2007**, 17-1, 75-78

171. K. Wojciechowski, A. Wyrębak, J. Gumulak, *Dyes Pigm*., **2003**, 56, 99-109

172. M. Feiz, S. Mallakpour, M. A. Azizollahi, *Dyes Pigm*., **2007**, 74, 258-261

173. M. R. de Giorgi, G. Alberti, A. Cerniani, *Am. Dyest. Rep.*, **1985,** 3, 33-36

174. S. M. Burkinshaw, A. Gotsopoulos, *Dyes Pigm*., **1999**, 42, 179-195

175. J. Szadowski, Z. Niewiadomski, *Dyes Pigm*., **1999**, 40, 193-198

176. D. Jurcău, Gh. Laslău, M. Gherdan, V. Serenciuc, N. Pleşu, S. Popa, L. Ormenişan, A. Turtureanu, Şt, Palkovacs, D. Jurcău, "Pigmenţi Organici," vol 2, Ed. Eurostampa, Timişoara, 2008, p. 198, 309, 45

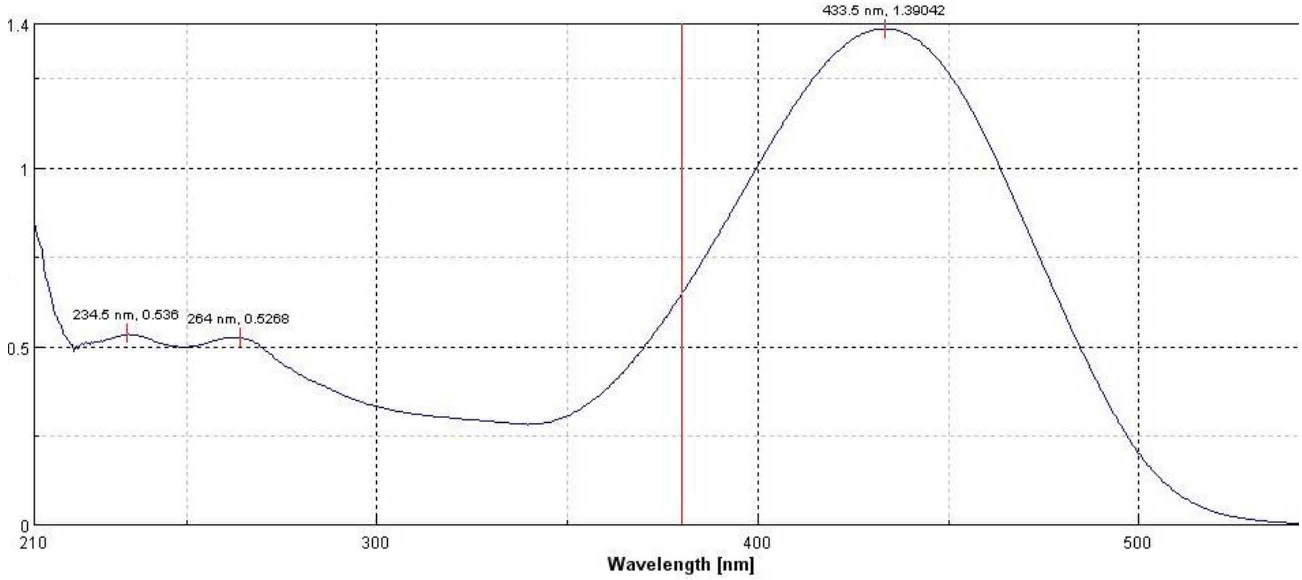
177. **<u>M. E. Grad,</u>** V. Răditoiu, S. Popa, D. Jurcău, A. X. Lupea, *Rev. Chim.*, **2008**, 59(12), 1355-1360

178. **<u>M. E. Grad</u>**, G. M. Simu, M. Milea, M. A. Pădure, A. X. Lupea, *The 15th Symposium on Analytical and Enveromental Problems, Szeged, 22 september* **2008**, 242-245

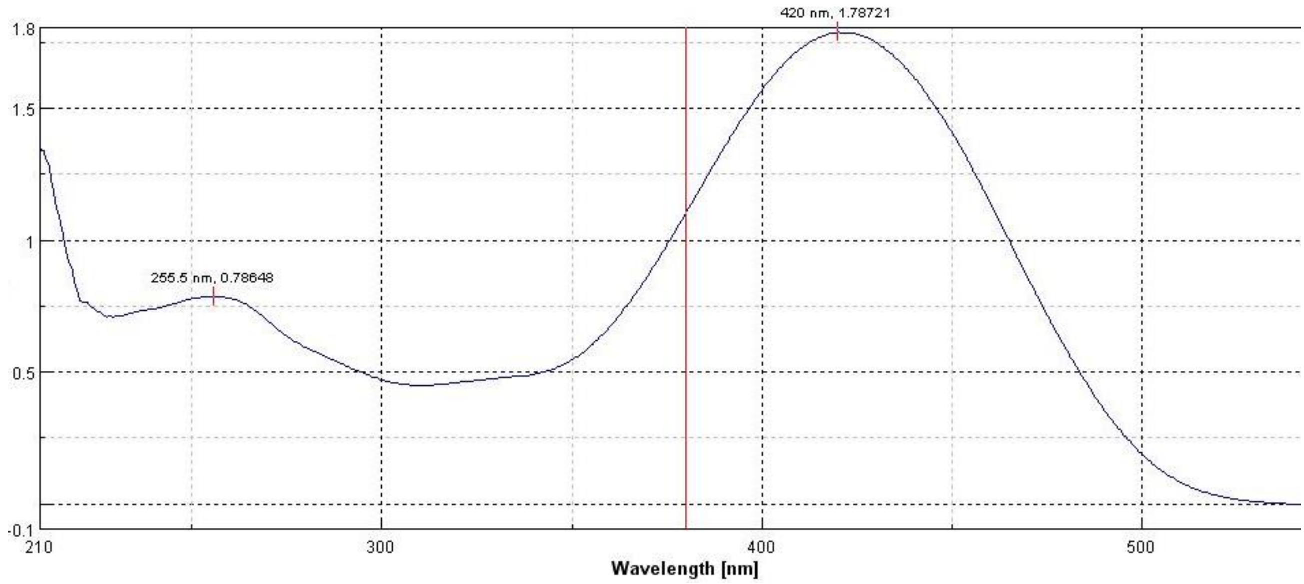
ANEXA I

SPECTRELE DE ABSORBŢIE UV-VIS ALE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (I-VI)

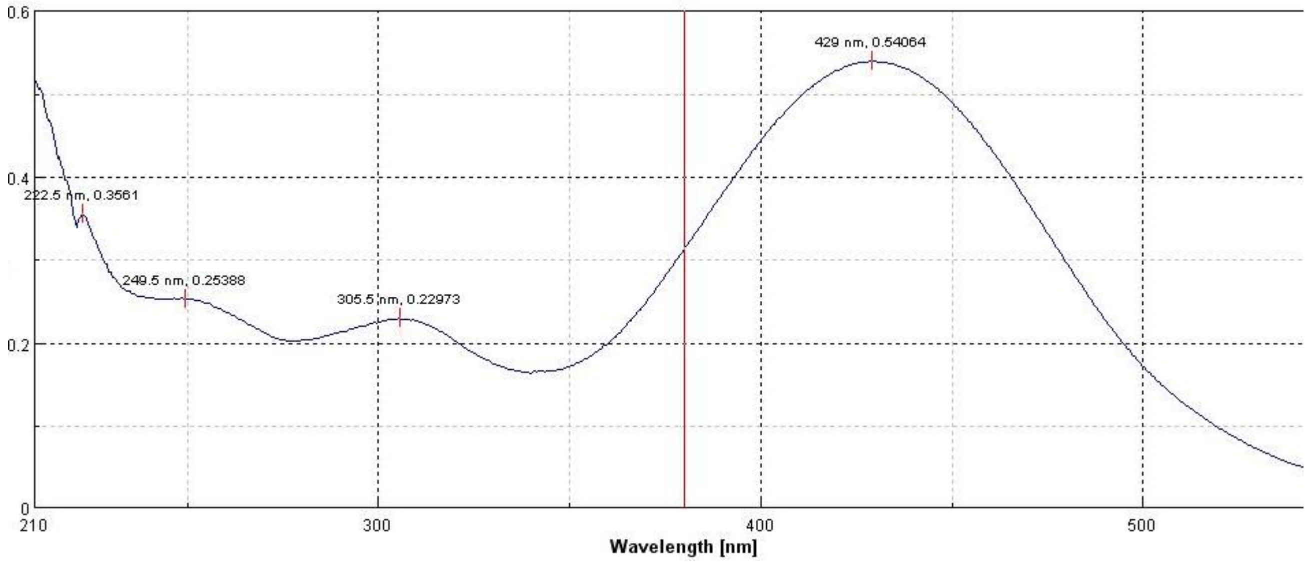
I



II

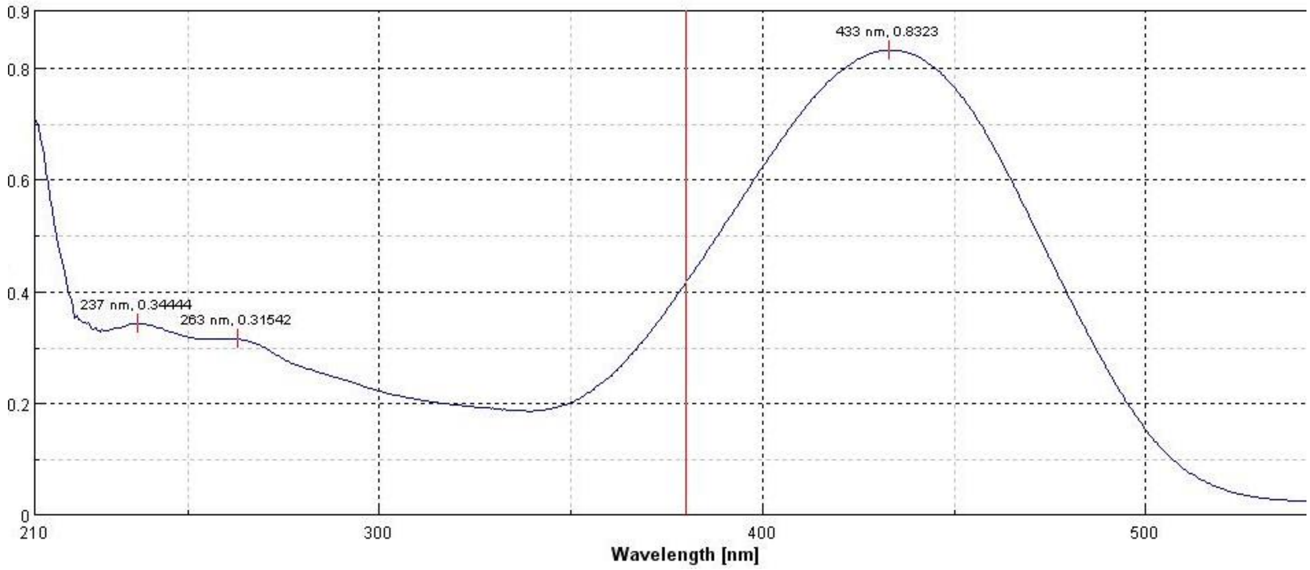


III



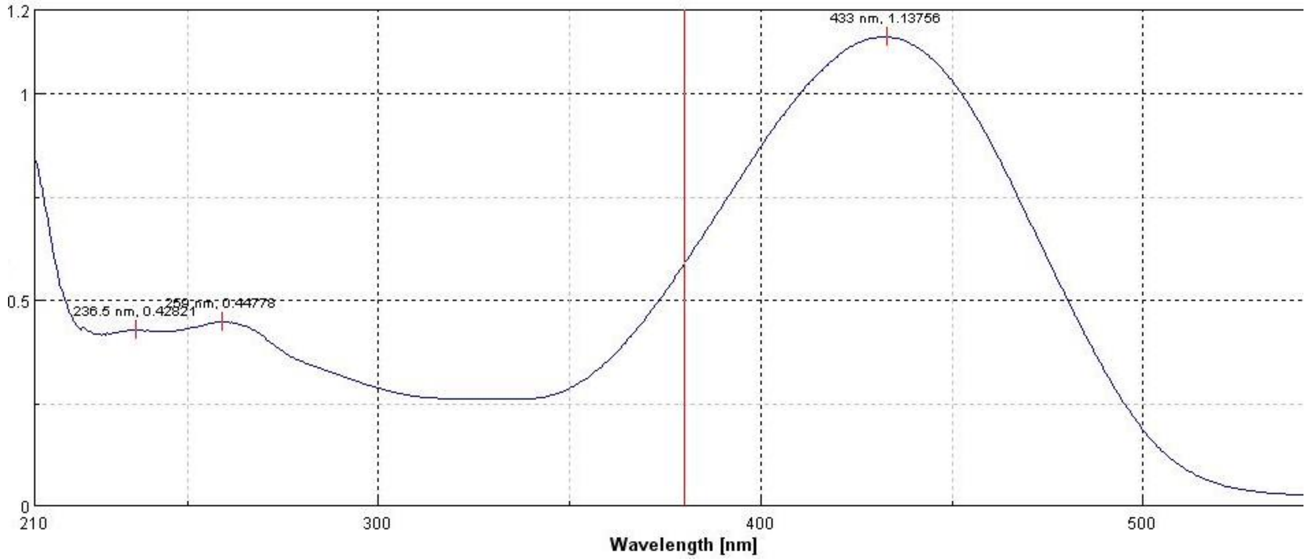
429 nm, 0.54064
222.5 nm, 0.3561
249.5 nm, 0.25388
305.5 nm, 0.22973
0.6
0.4
0.2
0
210
300
400
500
Wavelength [nm]

IV

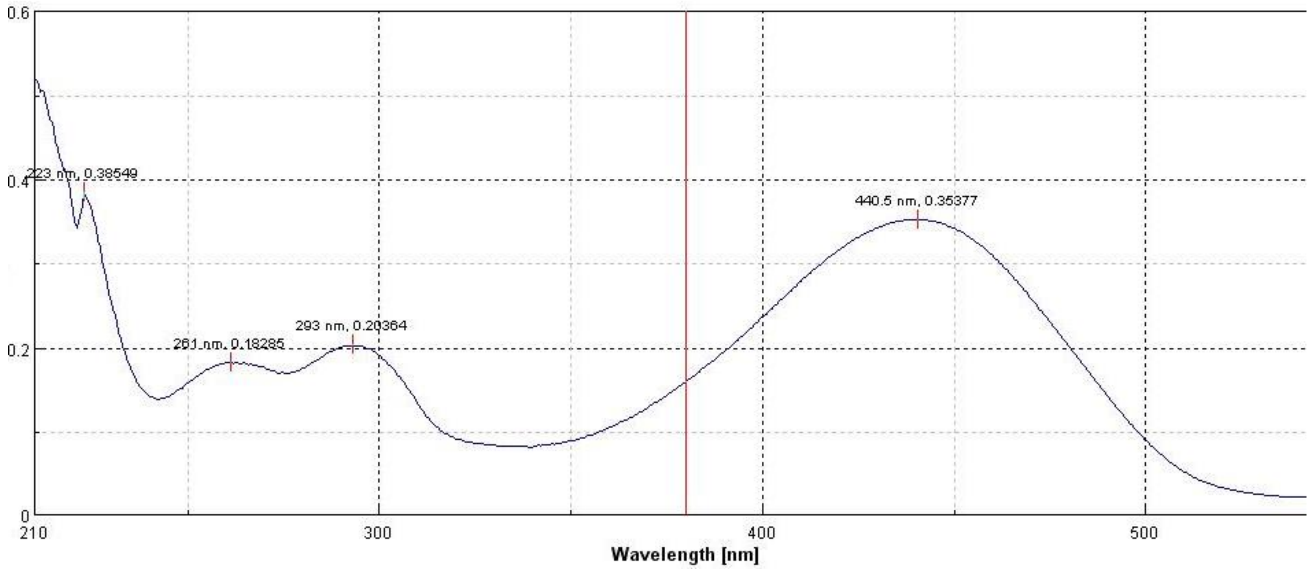


433 nm, 0.8323
237 nm, 0.34444
263 nm, 0.31542
0.9
0.8
0.6
0.4
0.2
0
210
300
400
500
Wavelength [nm]

V


433 nm, 1.13756
236.5 nm, 0.42821
259 nm, 0.44778
1.2
1
0.5
0
210
300
400
500
Wavelength [nm]

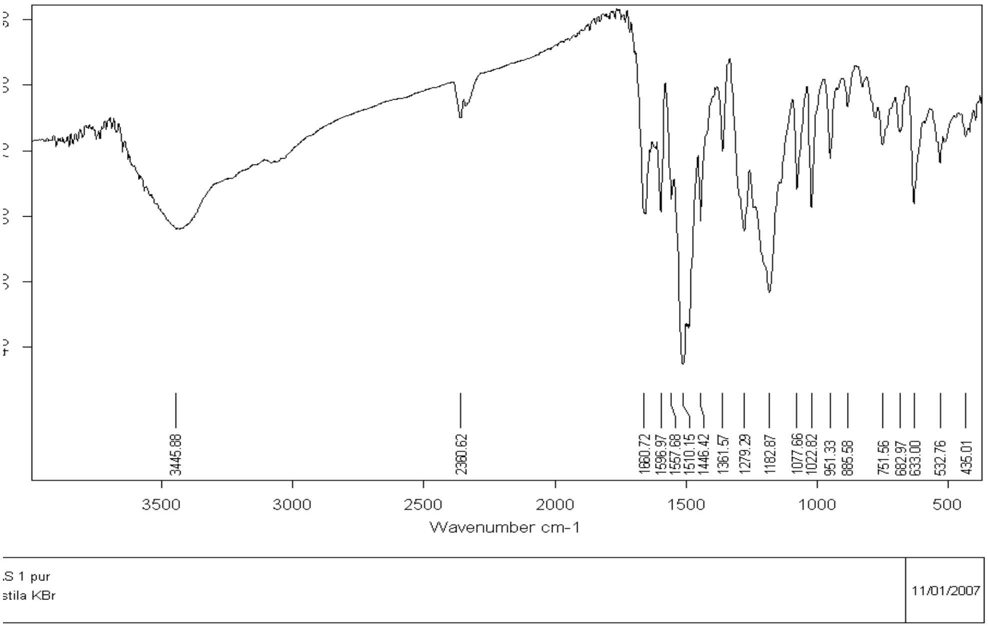
VI


223 nm, 0.38549
440.5 nm, 0.35377
293 nm, 0.20364
261 nm, 0.18285
0.6
0.4
0.2
0
210
300
400
500
Wavelength [nm]

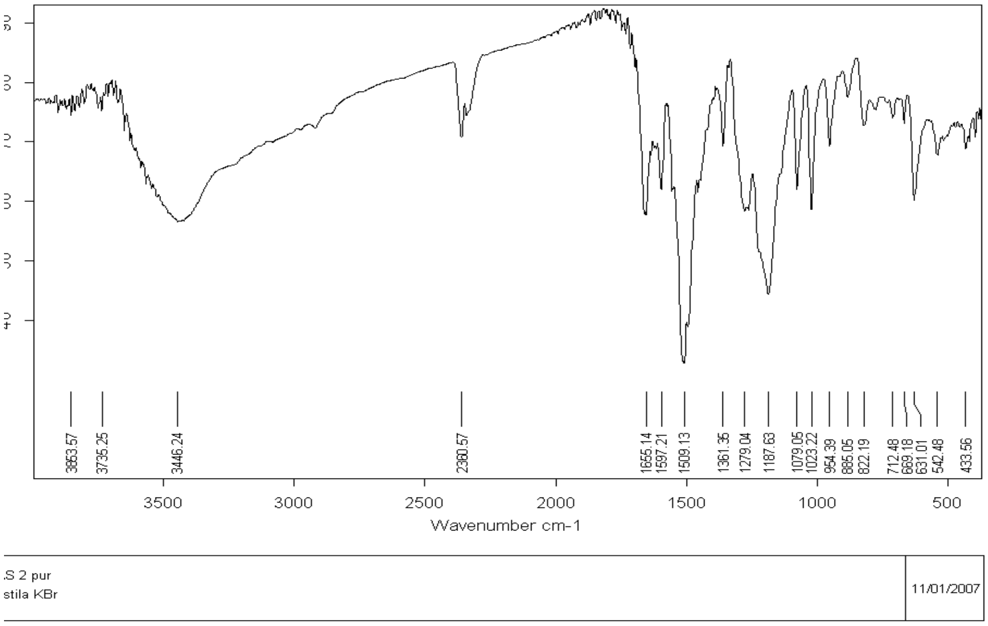
ANEXA II

SPECTRELE DE ABSORBŢIE IR ALE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (I-VI)

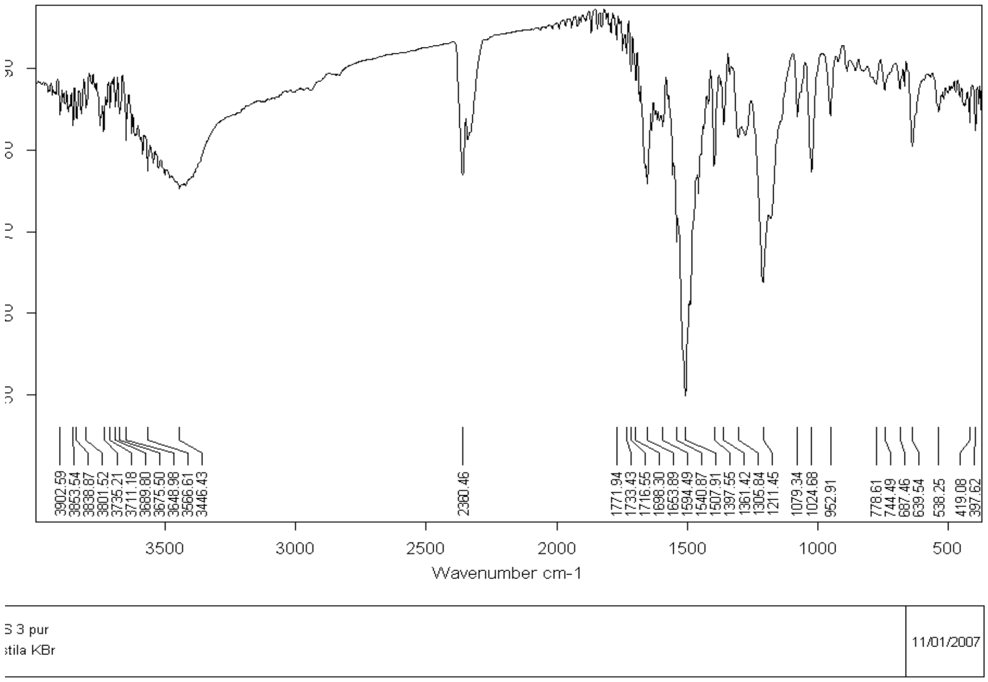
I



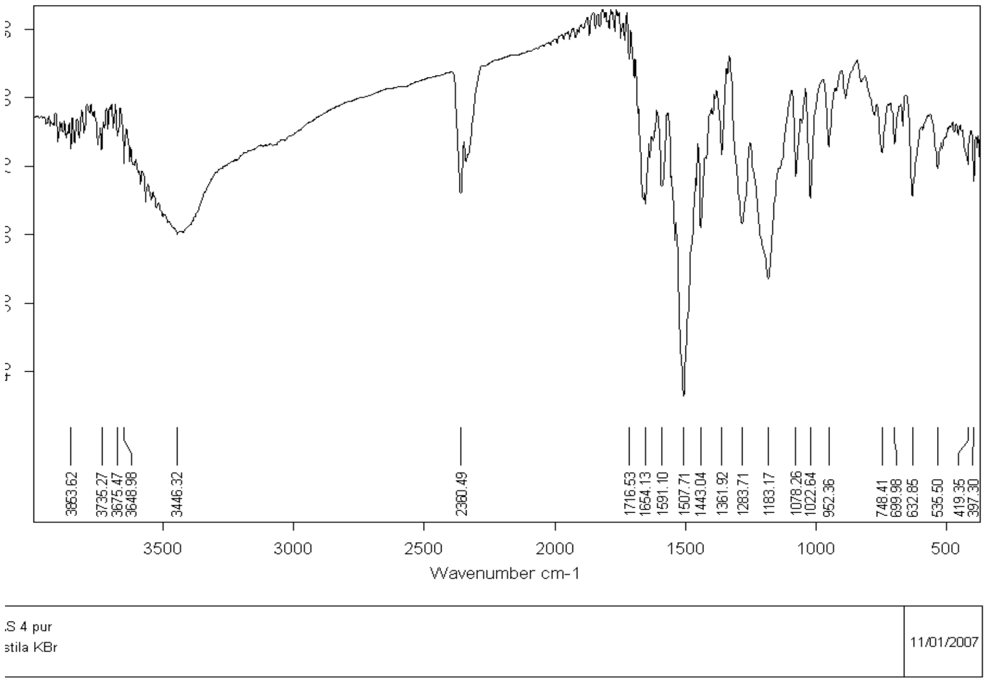
II



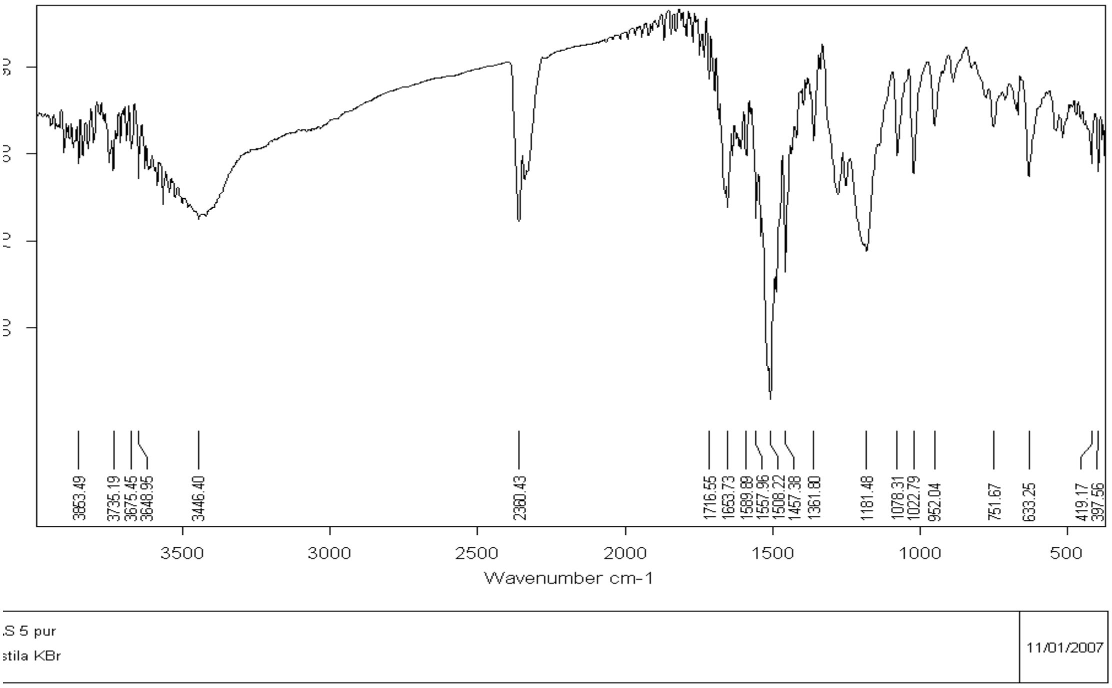
III


3902.59
3853.54
3838.87
3801.52
3735.21
3711.18
3689.80
3675.50
3648.98
3566.61
3446.43
2360.46
1771.94
1733.43
1716.55
1698.30
1653.89
1594.49
1540.87
1507.91
1397.55
1361.42
1305.84
1211.45
1079.34
1024.68
952.91
778.61
744.49
687.46
639.54
538.25
419.08
397.62
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1
S 3 pur
stila KBr
11/01/2007

IV

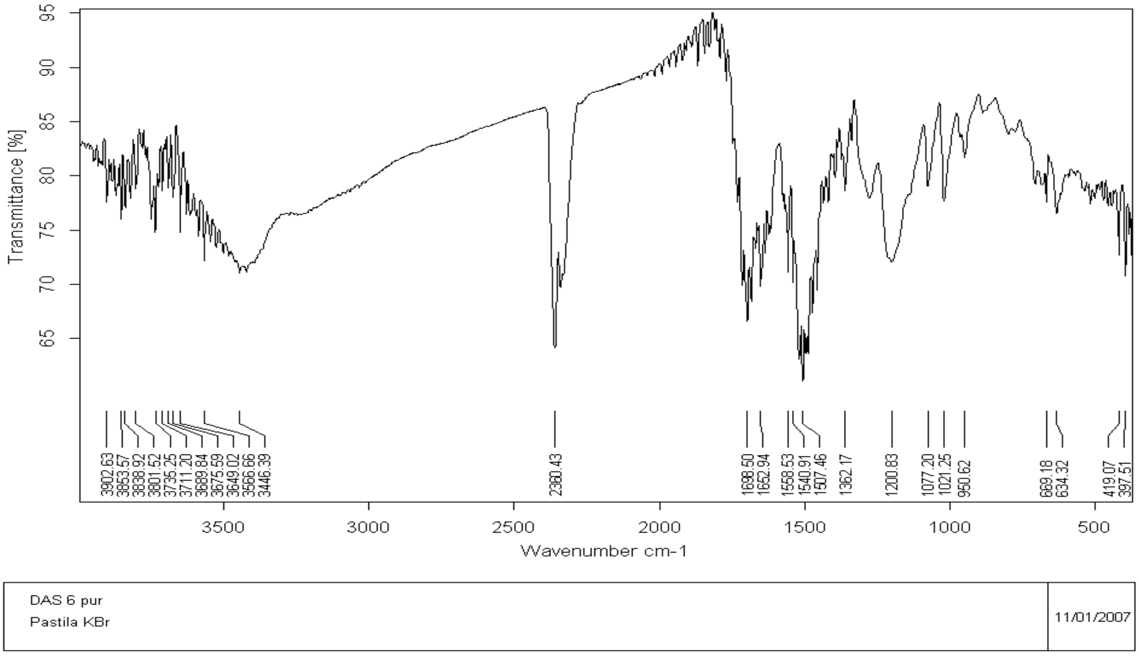

3853.62
3735.27
3675.47
3648.98
3446.32
2360.49
1716.53
1654.13
1591.10
1507.71
1443.04
1361.92
1283.71
1183.17
1078.26
1022.64
952.36
748.41
699.98
632.85
535.50
419.35
397.30
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1
S 4 pur
stila KBr
11/01/2007

V



3853.49
3735.19
3675.45
3648.95
3446.40
2360.43
1716.55
1653.73
1589.89
1557.96
1508.22
1457.38
1361.80
1181.48
1078.31
1022.79
952.04
751.67
633.25
419.17
397.56
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1
11/01/2007

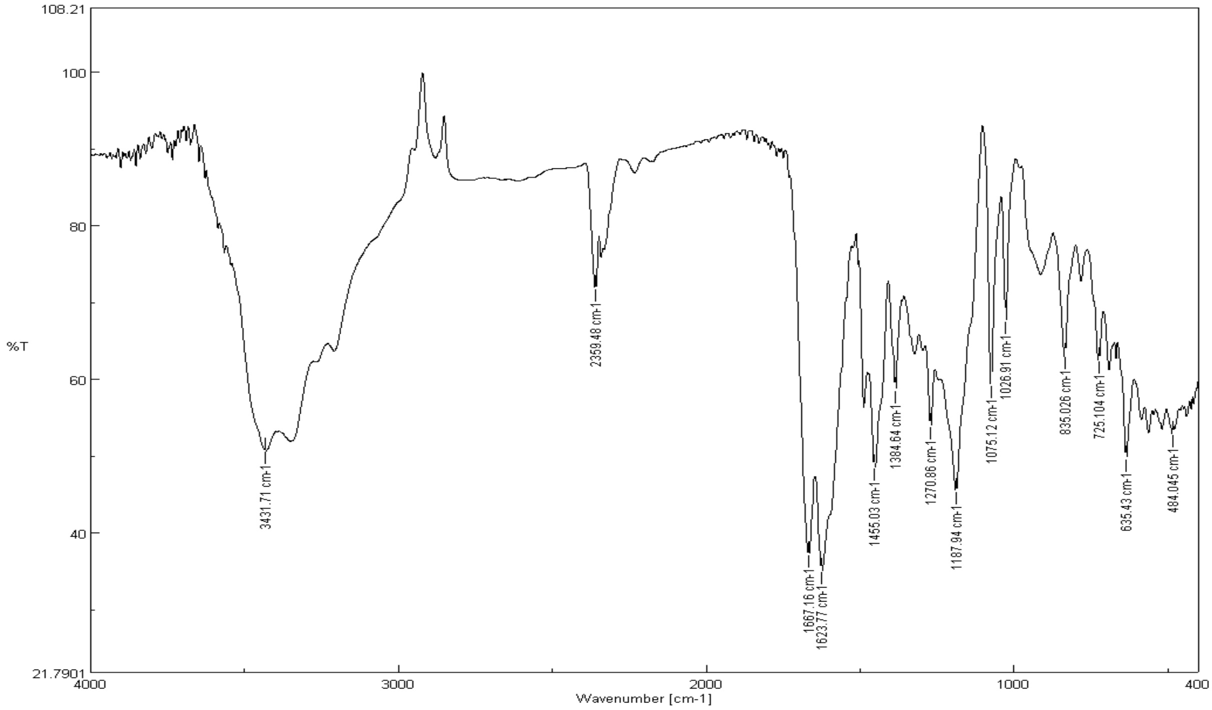
VI



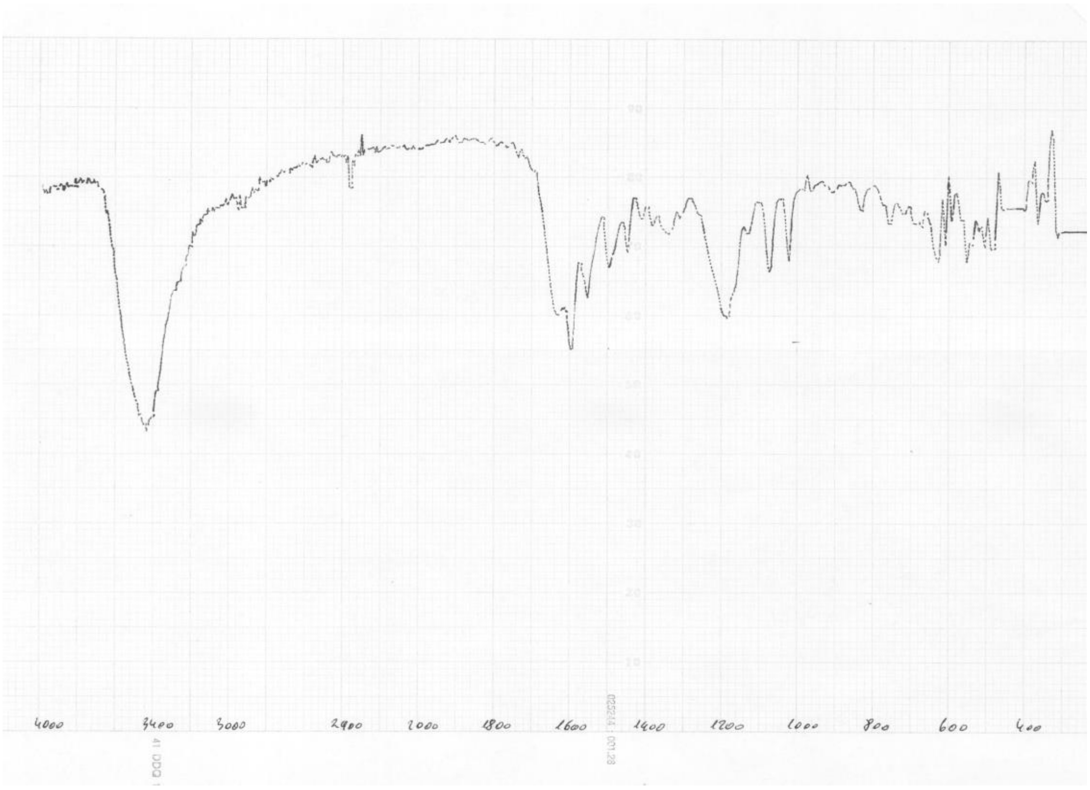
Transmittance [%]
95
90
85
80
75
70
65
3902.63
3853.57
3838.92
3801.52
3735.25
3711.20
3689.84
3675.59
3649.02
3566.66
3446.39
2360.43
1698.50
1652.94
1558.53
1540.91
1507.46
1362.17
1200.83
1077.20
1021.25
950.62
669.18
634.32
419.07
397.51
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1
DAS 6 pur
Pastila KBr
11/01/2007

SPECTRELE DE ABSORBŢIE IR ALE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (VII-XV; XVII-XX)

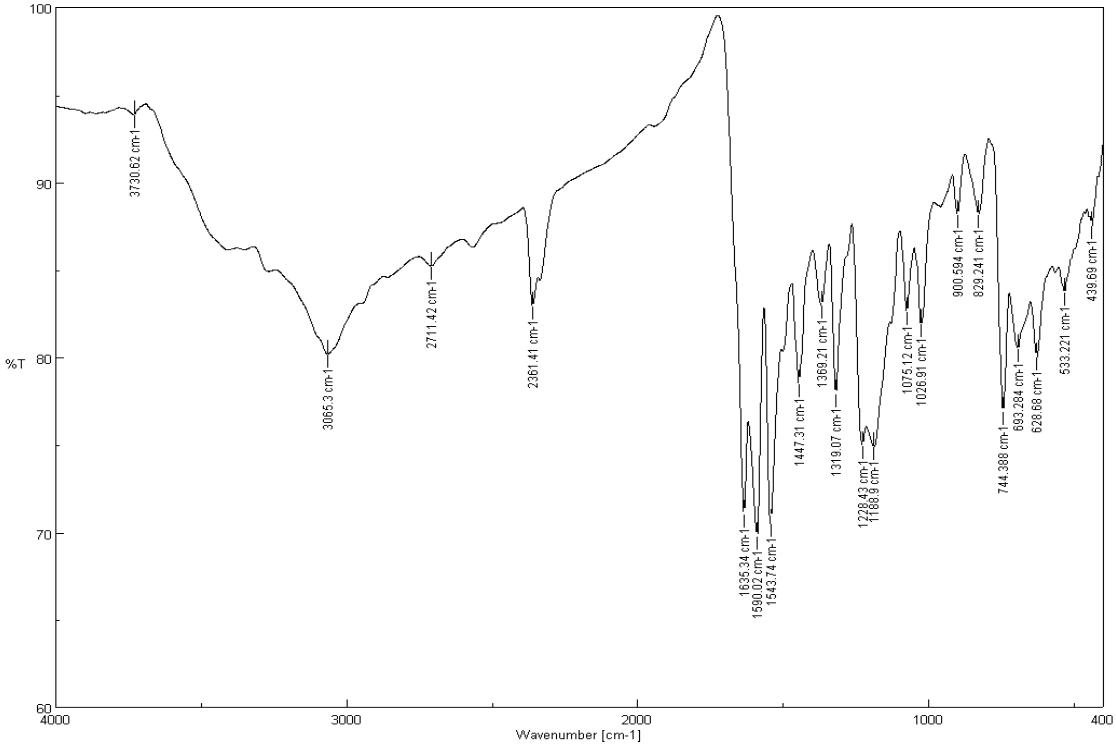
VII



VIII

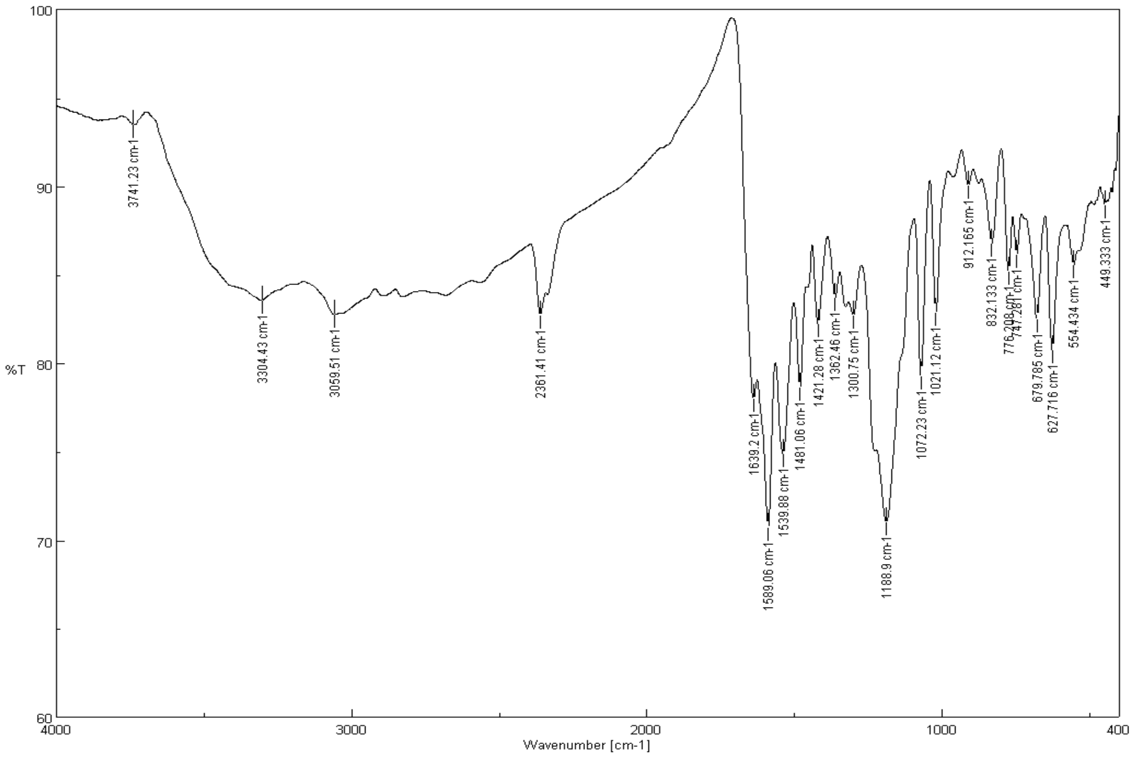


IX



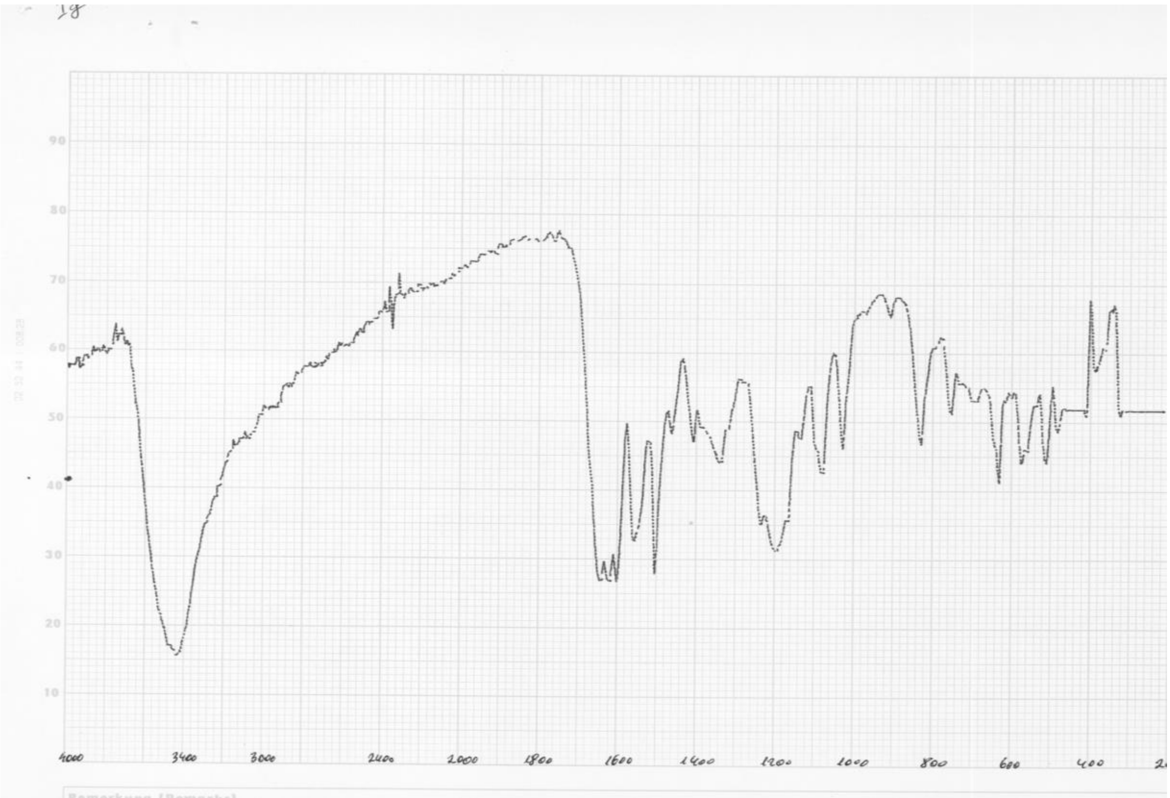
%T
Wavenumber [cm-1]
3730.62 cm-1
3065.3 cm-1
2711.42 cm-1
2361.41 cm-1
1635.34 cm-1
1590.02 cm-1
1543.74 cm-1
1447.31 cm-1
1369.21 cm-1
1319.07 cm-1
1228.43 cm-1
1188.9 cm-1
1075.12 cm-1
1026.91 cm-1
900.594 cm-1
829.241 cm-1
744.388 cm-1
693.284 cm-1
628.68 cm-1
533.221 cm-1
439.69 cm-1

X



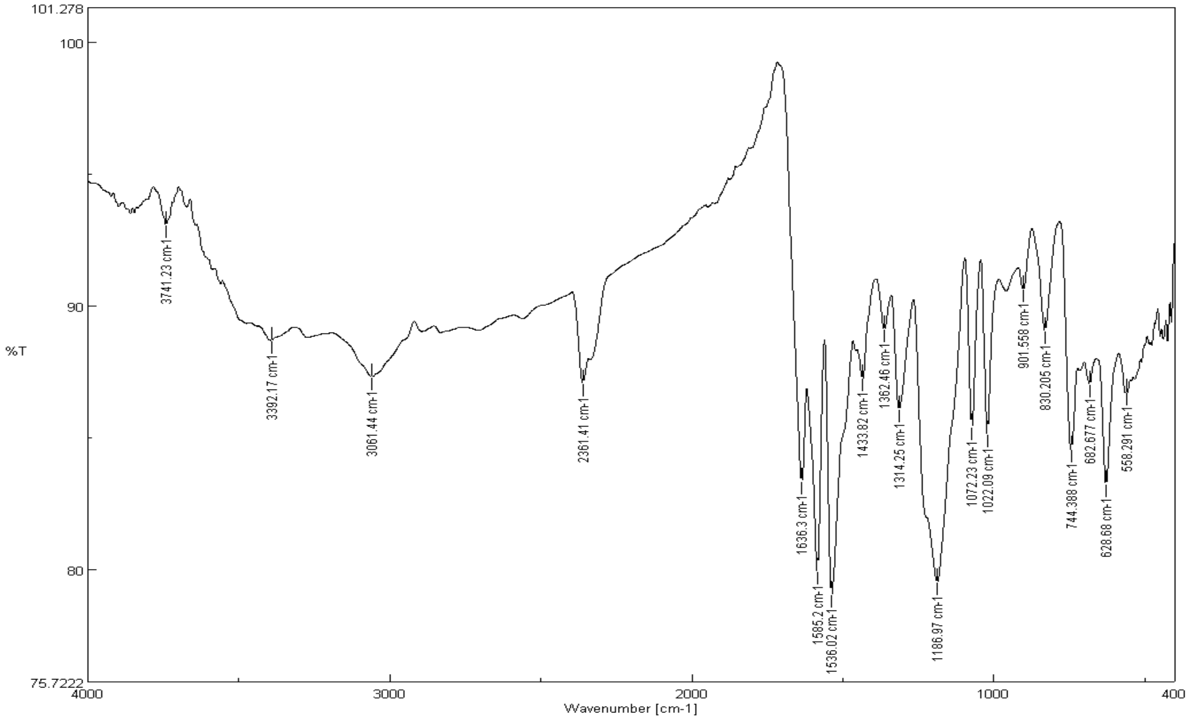
%T
Wavenumber [cm-1]
3741.23 cm-1
3304.43 cm-1
3059.51 cm-1
2361.41 cm-1
1639.2 cm-1
1589.06 cm-1
1539.88 cm-1
1481.06 cm-1
1421.28 cm-1
1362.46 cm-1
1300.75 cm-1
1188.9 cm-1
1072.23 cm-1
1021.12 cm-1
912.165 cm-1
832.133 cm-1
776.209 cm-1
747.281 cm-1
679.785 cm-1
627.716 cm-1
554.434 cm-1
449.333 cm-1

XI



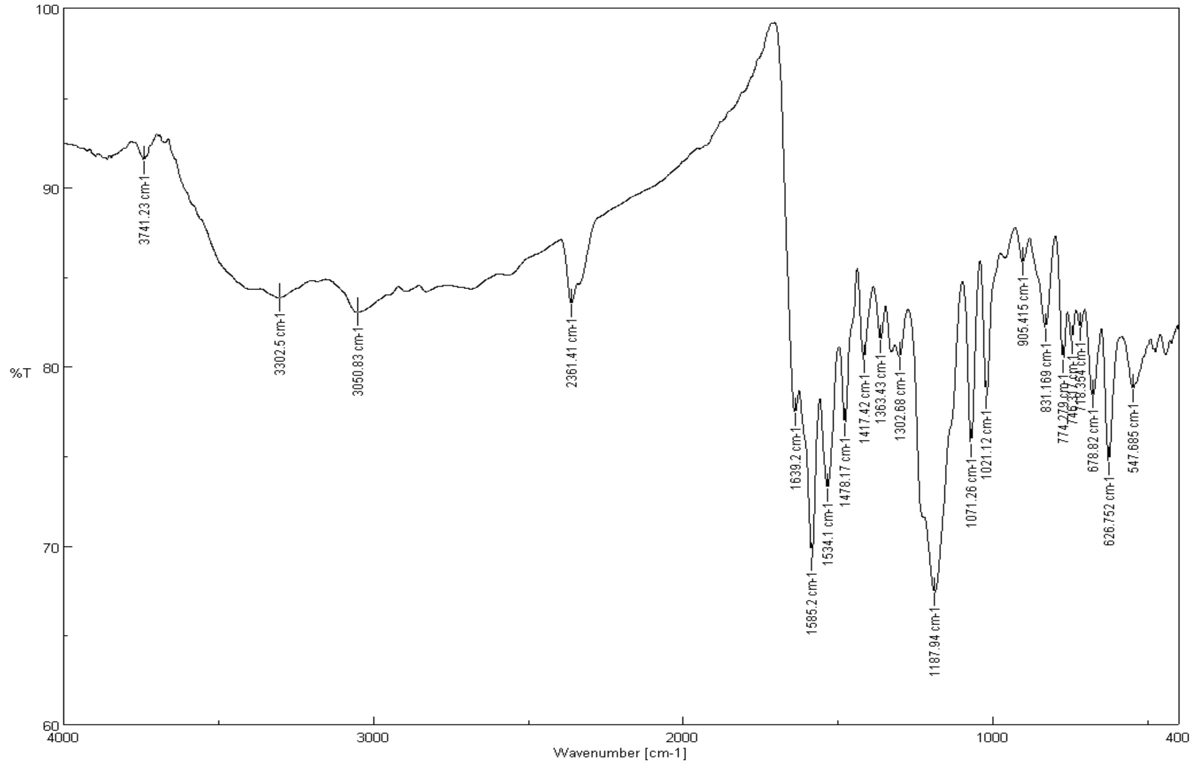
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4000
3400
3000
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

XII



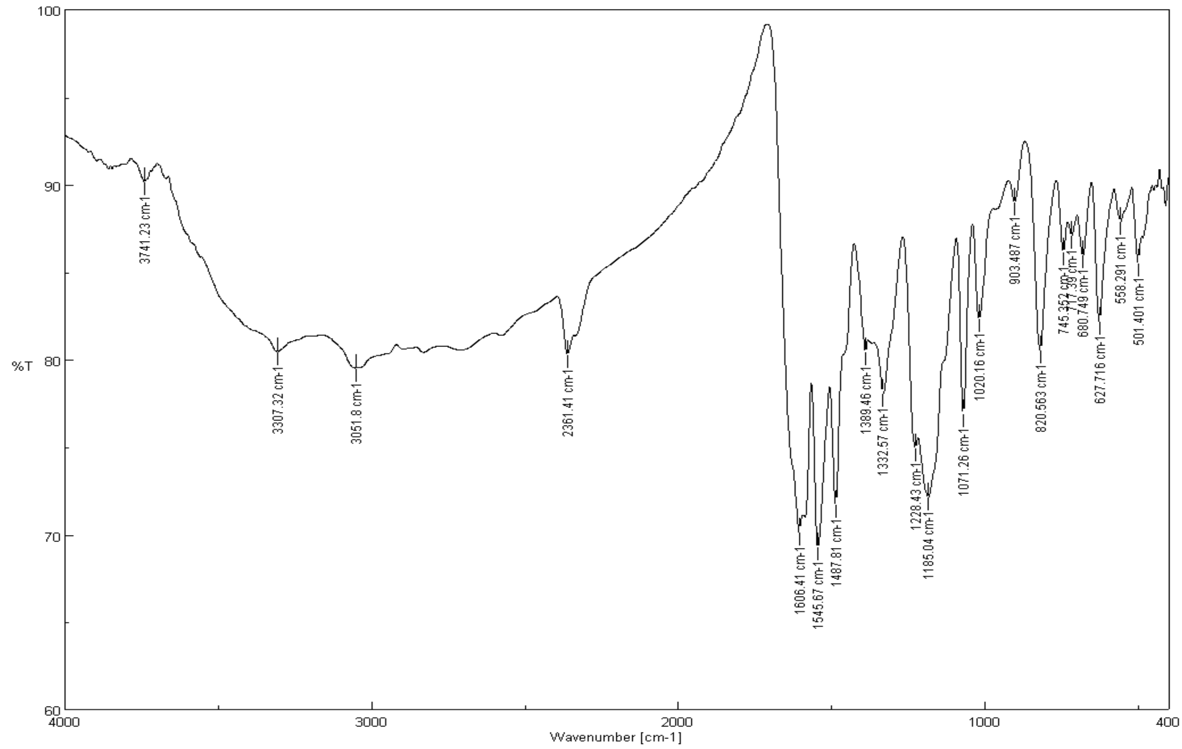
101.278
100
90
80
75.7222
%T
3741.23 cm-1
3392.17 cm-1
3061.44 cm-1
2361.41 cm-1
1636.3 cm-1
1585.2 cm-1
1536.02 cm-1
1433.82 cm-1
1362.46 cm-1
1314.25 cm-1
1186.97 cm-1
1072.23 cm-1
1022.09 cm-1
901.558 cm-1
830.205 cm-1
744.388 cm-1
682.677 cm-1
628.68 cm-1
558.291 cm-1
4000
3000
2000
1000
400
Wavenumber [cm-1]

XIII



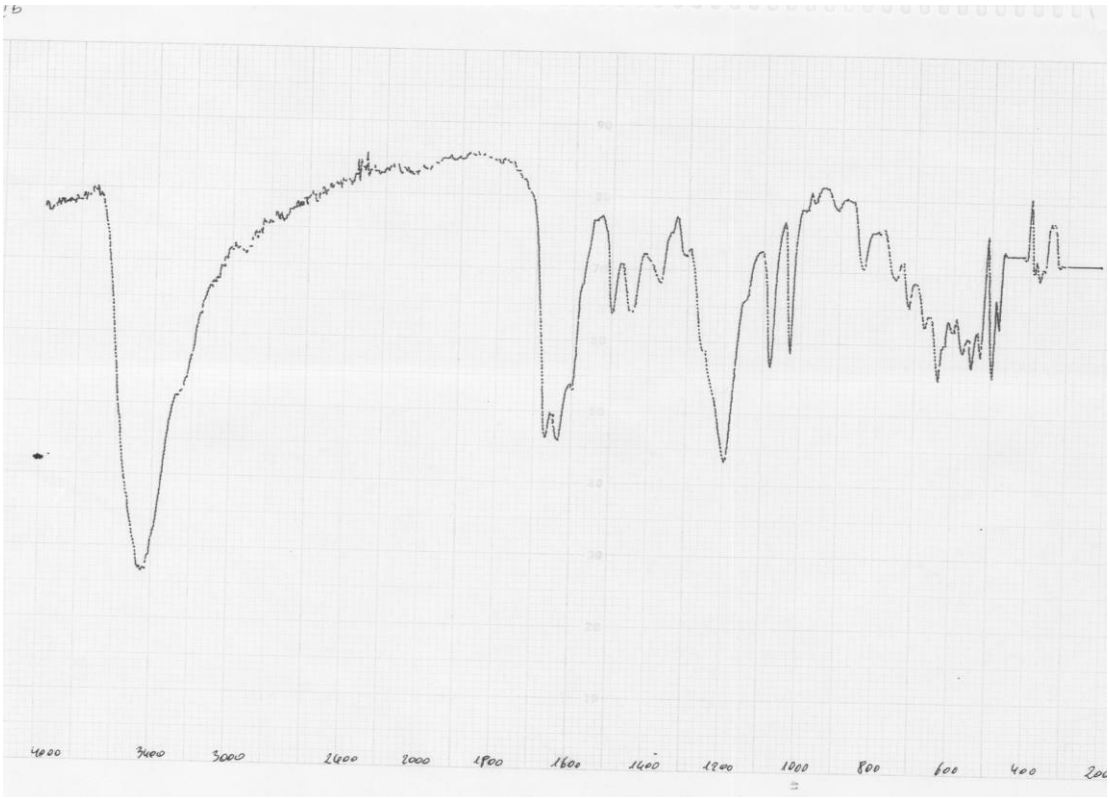
100
90
80
70
60
%T
4000
3000
2000
1000
400
Wavenumber [cm-1]
3741.23 cm-1
3302.5 cm-1
3050.83 cm-1
2361.41 cm-1
1639.2 cm-1
1585.2 cm-1
1534.1 cm-1
1478.17 cm-1
1417.42 cm-1
1363.43 cm-1
1302.68 cm-1
1187.94 cm-1
1071.26 cm-1
1021.12 cm-1
905.415 cm-1
831.169 cm-1
774.279 cm-1
718.354 cm-1
678.82 cm-1
626.752 cm-1
547.685 cm-1

XIV



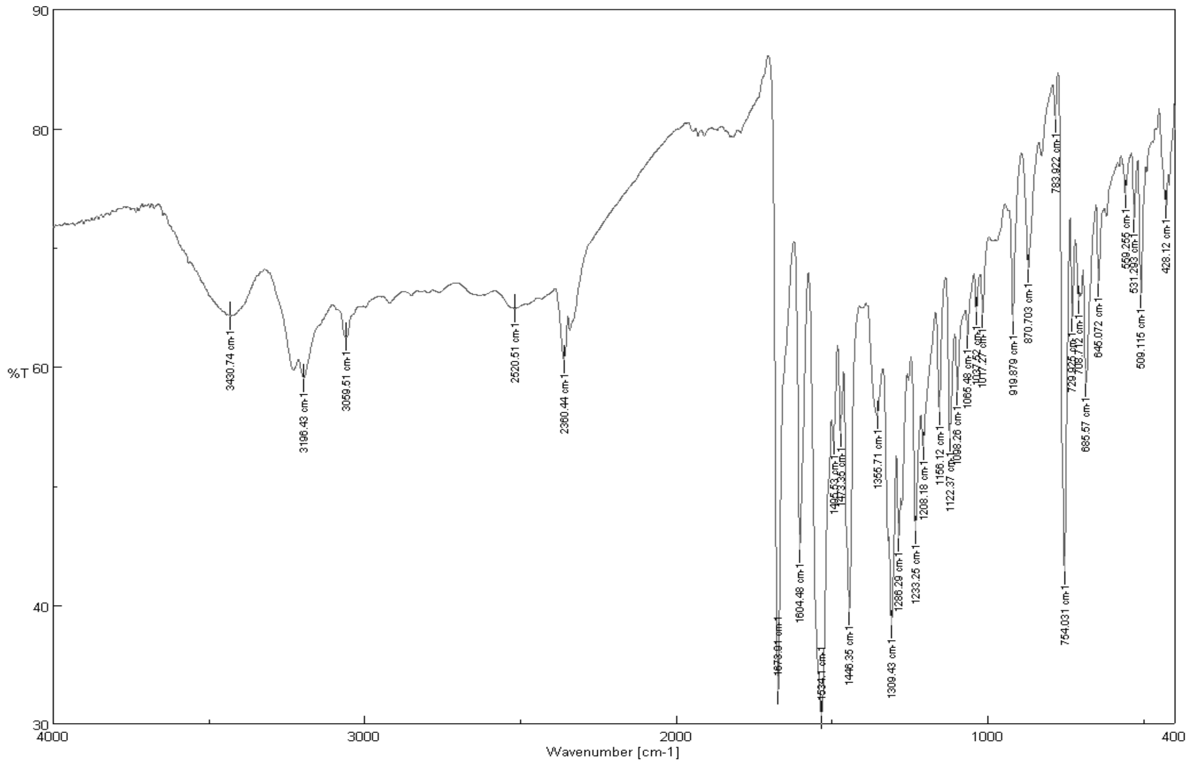
100
90
80
70
60
%T
4000
3000
2000
1000
400
Wavenumber [cm-1]
3741.23 cm-1
3307.32 cm-1
3051.8 cm-1
2361.41 cm-1
1606.41 cm-1
1545.67 cm-1
1487.81 cm-1
1389.46 cm-1
1332.57 cm-1
1228.43 cm-1
1185.04 cm-1
1071.26 cm-1
1020.16 cm-1
903.487 cm-1
820.563 cm-1
745.352 cm-1
717.39 cm-1
680.749 cm-1
627.716 cm-1
558.291 cm-1
501.401 cm-1

XV



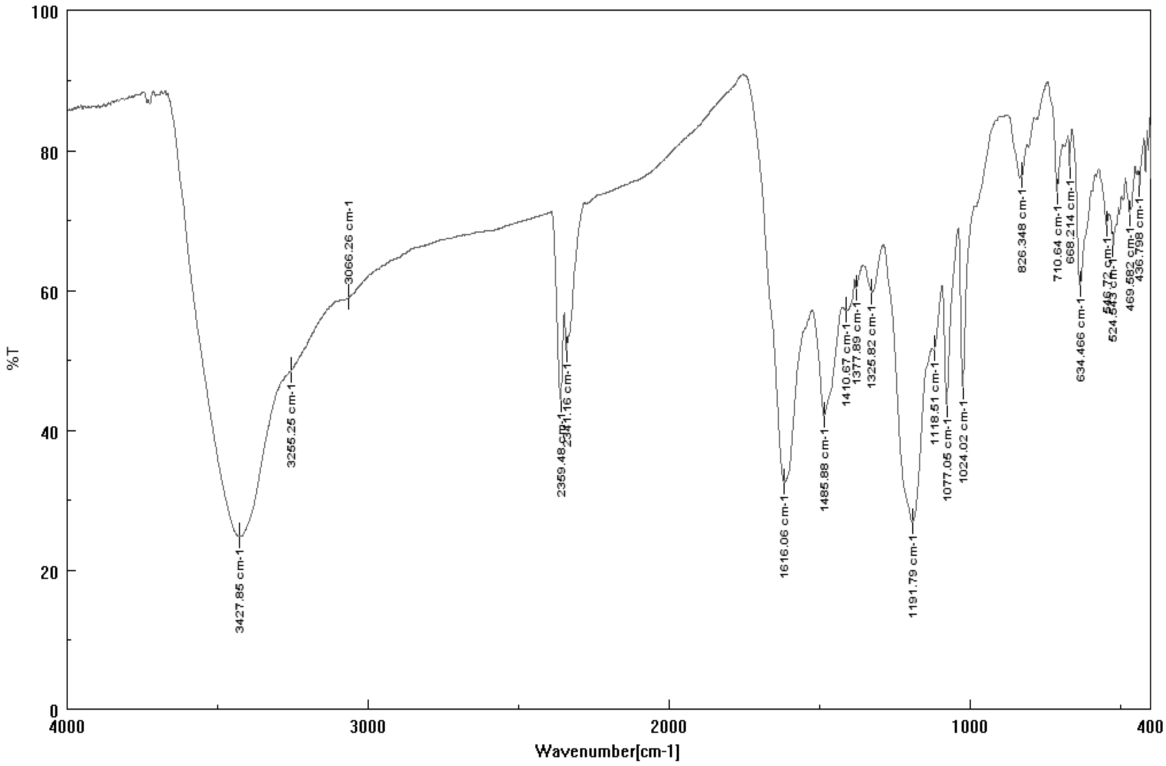
4000
3400
3000
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

XVII

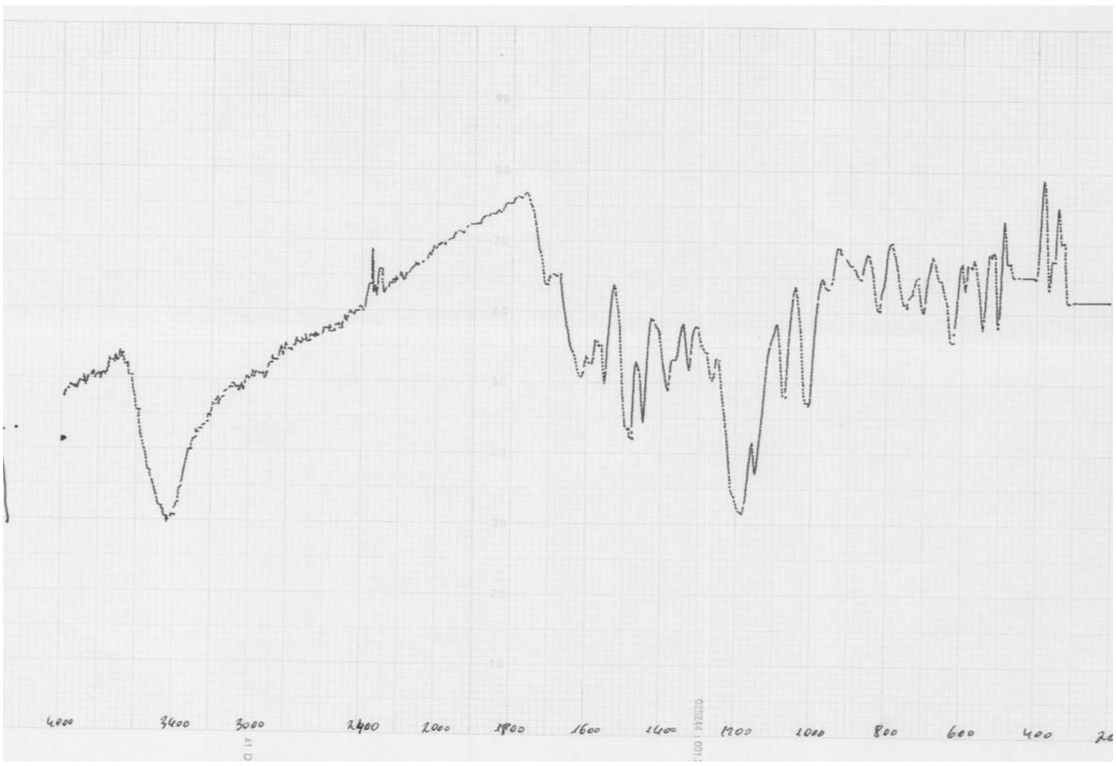


%T
Wavenumber [cm-1]
90
80
60
40
30
4000
3000
2000
1000
400
3430.74 cm-1
3196.43 cm-1
3059.51 cm-1
2520.51 cm-1
2360.44 cm-1
1604.48 cm-1
1446.35 cm-1
1355.71 cm-1
1309.43 cm-1
1286.29 cm-1
1233.25 cm-1
1208.18 cm-1
1158.12 cm-1
1098.26 cm-1
1065.48 cm-1
1017.27 cm-1
919.879 cm-1
870.703 cm-1
783.922 cm-1
754.031 cm-1
685.57 cm-1
645.072 cm-1
509.115 cm-1
428.12 cm-1

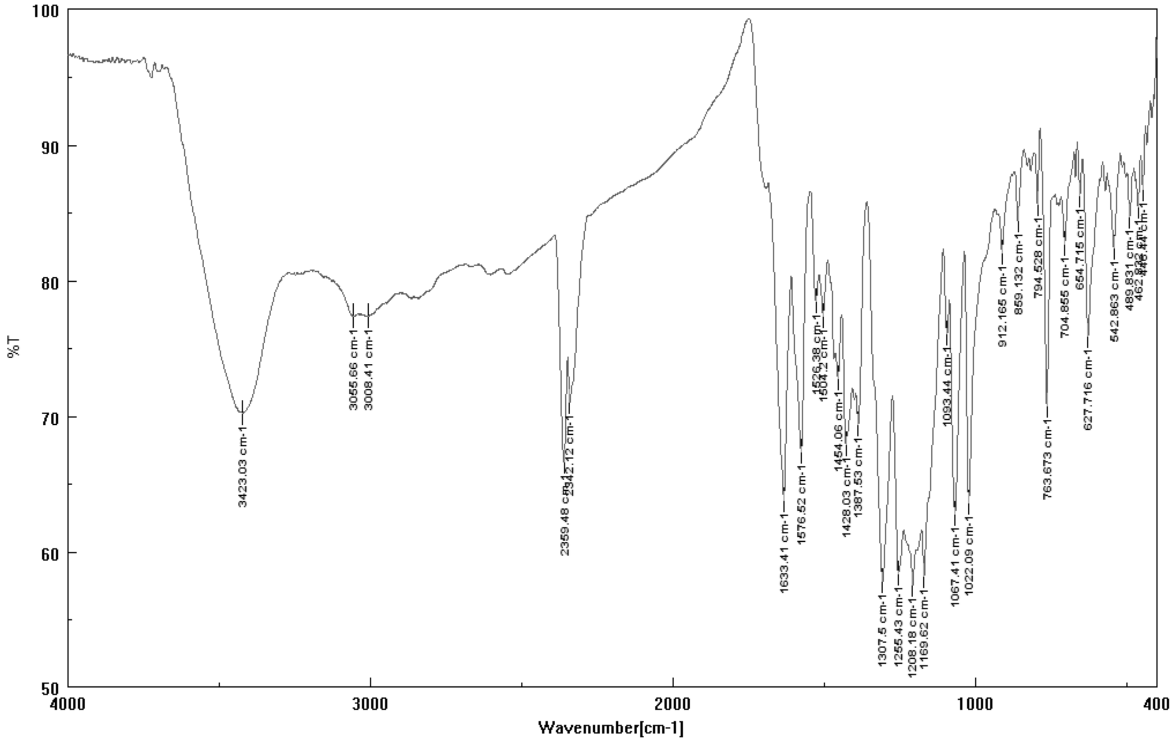
XVIII


100
80
60
40
20
0
%T
4000
3000
2000
1000
400
Wavenumber[cm-1]
3427.85 cm-1
3255.25 cm-1
3066.26 cm-1
2359.48 cm-1
2341.16 cm-1
1616.06 cm-1
1485.88 cm-1
1410.67 cm-1
1377.89 cm-1
1325.82 cm-1
1191.79 cm-1
1118.51 cm-1
1077.05 cm-1
1024.02 cm-1
826.348 cm-1
710.64 cm-1
668.214 cm-1
634.466 cm-1
524.543 cm-1
469.582 cm-1
436.798 cm-1

XIX


4000
3400
3000
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400

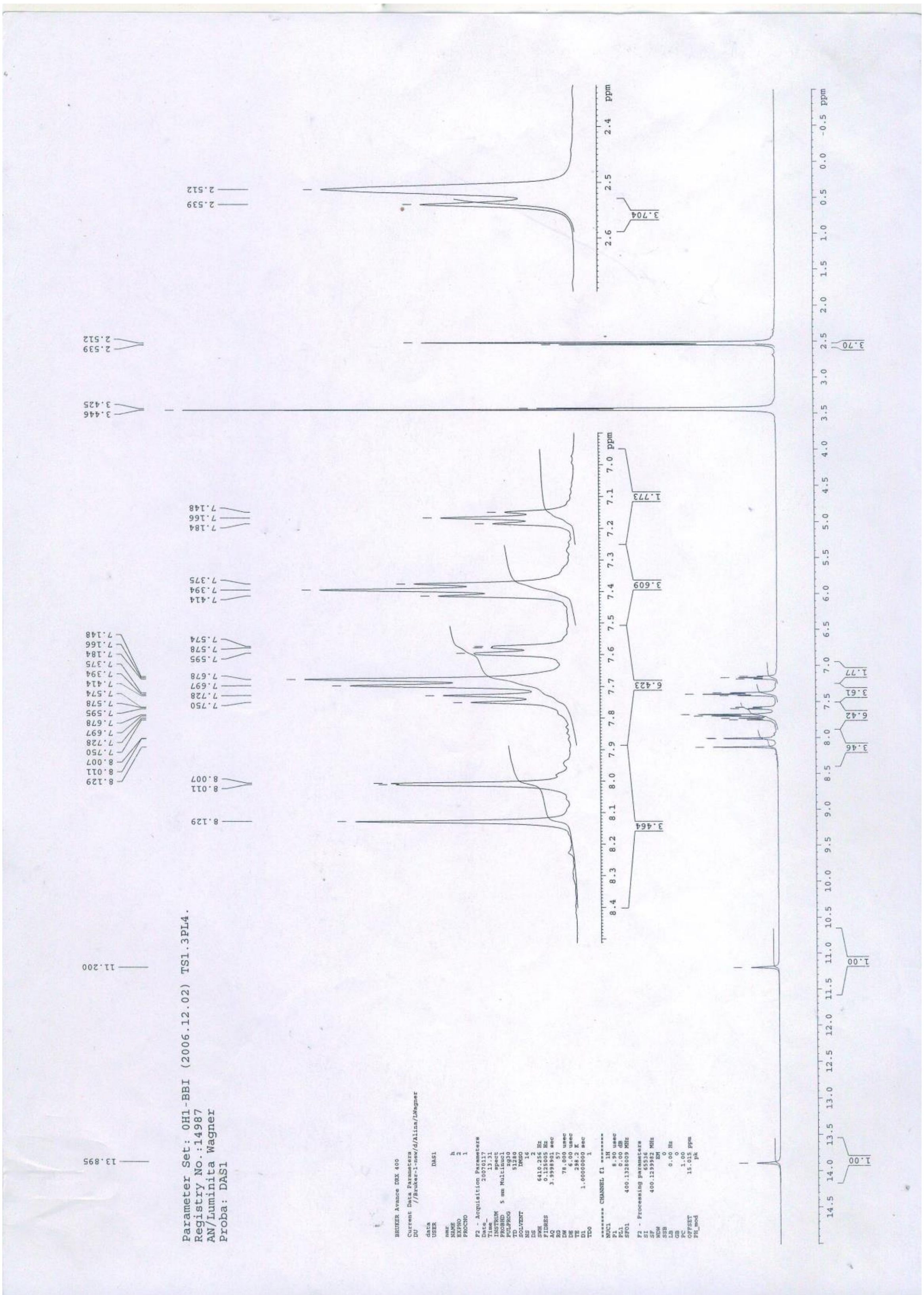
XX


100
90
80
70
60
50
%T
4000
3000
2000
1000
400
Wavenumber[cm-1]
3423.03 cm-1
3055.66 cm-1
3008.41 cm-1
2359.48 cm-1
2342.12 cm-1
1633.41 cm-1
1576.52 cm-1
1526.38 cm-1
1454.06 cm-1
1428.03 cm-1
1387.53 cm-1
1307.5 cm-1
1255.43 cm-1
1208.18 cm-1
1169.62 cm-1
1093.44 cm-1
1067.41 cm-1
1022.09 cm-1
912.165 cm-1
859.132 cm-1
794.528 cm-1
763.673 cm-1
704.855 cm-1
654.715 cm-1
627.716 cm-1
542.863 cm-1
489.831 cm-1

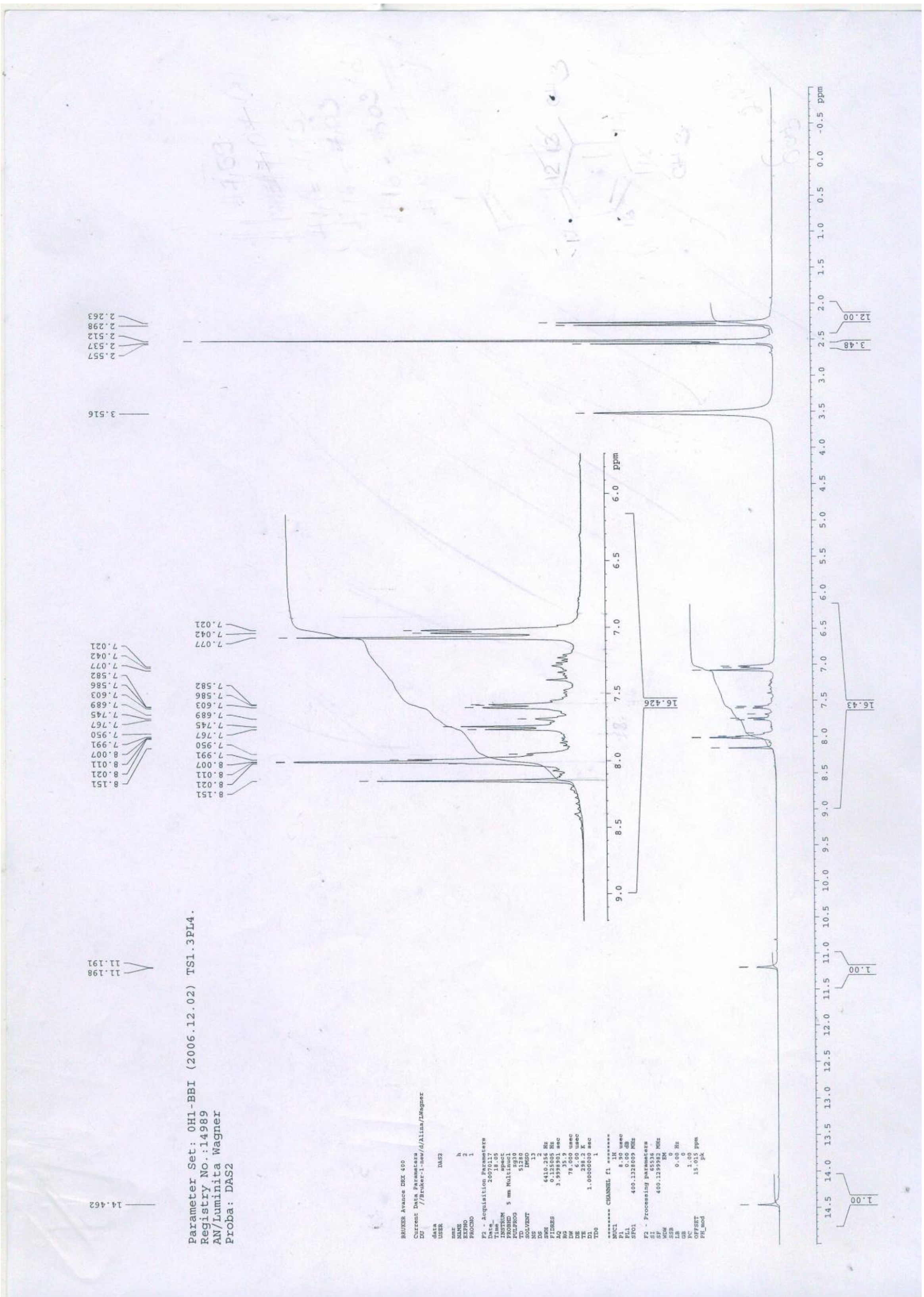
ANEXA III

SPECTRELE 1H-RMN ALE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (I-VI)

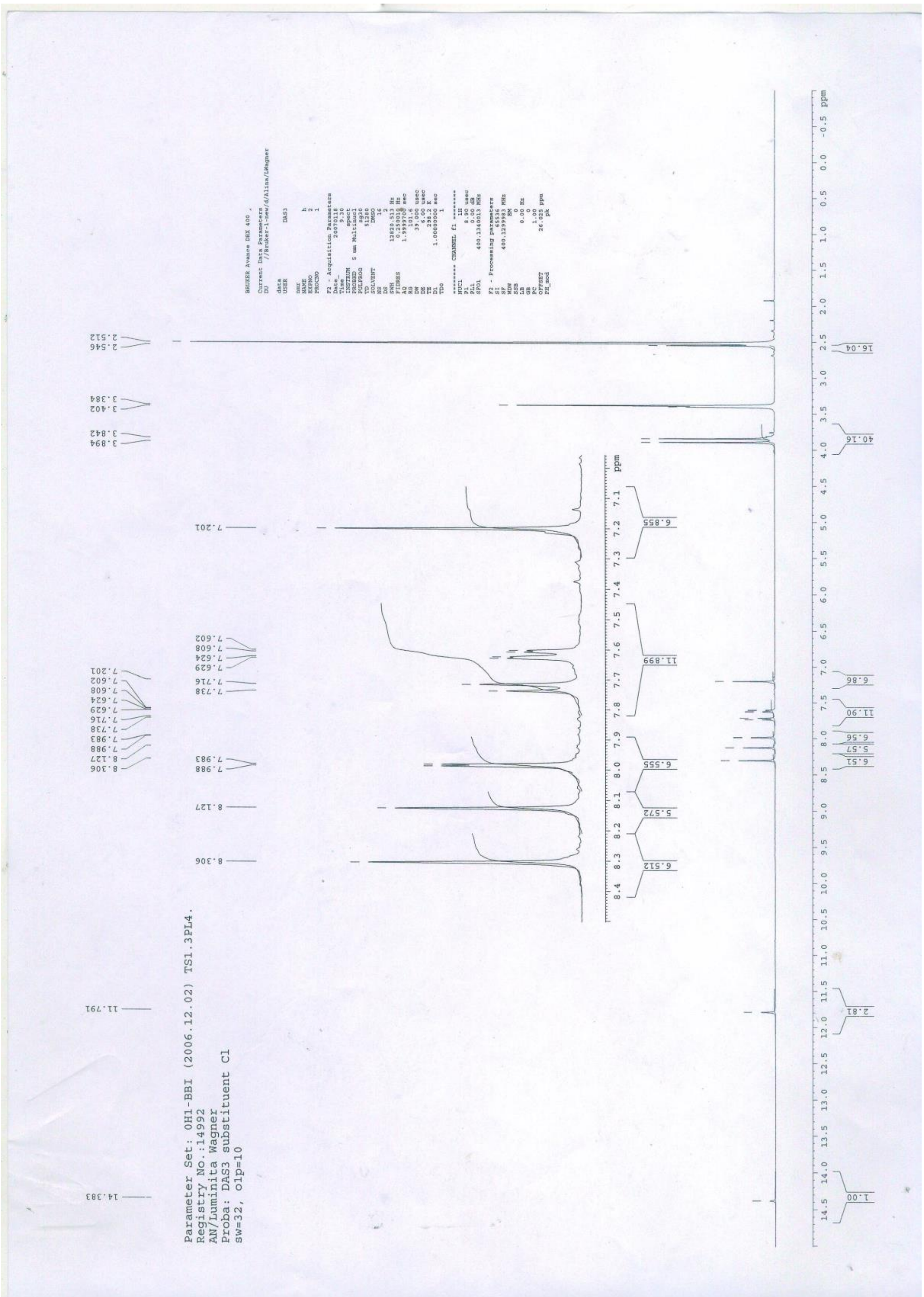
I



II

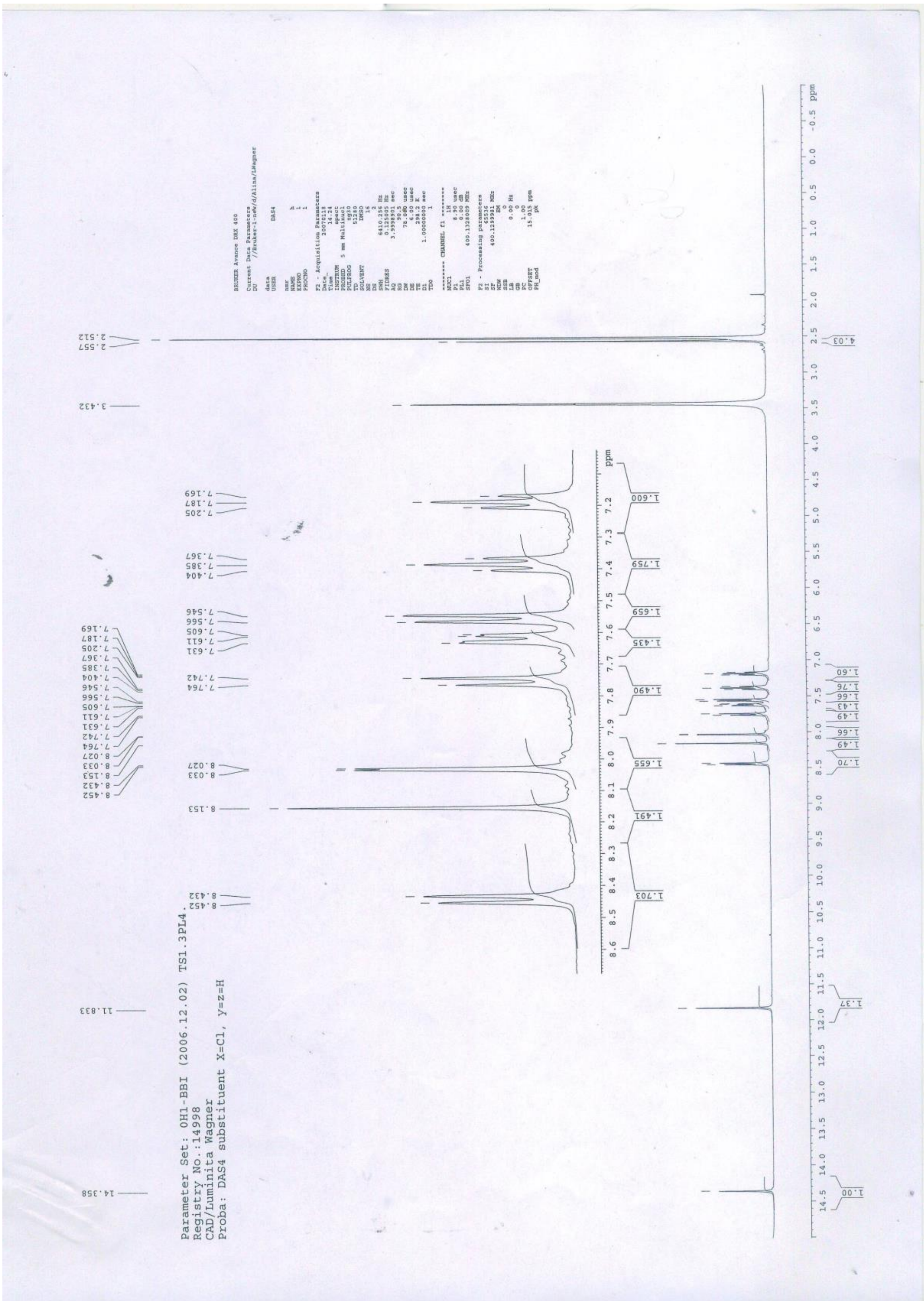

Parameter Set: 0H1-BBI (2006.12.02) TS1.3PL4.
Registry No.:14989
AN/Luminita Wagner
Proba: DAS2

III



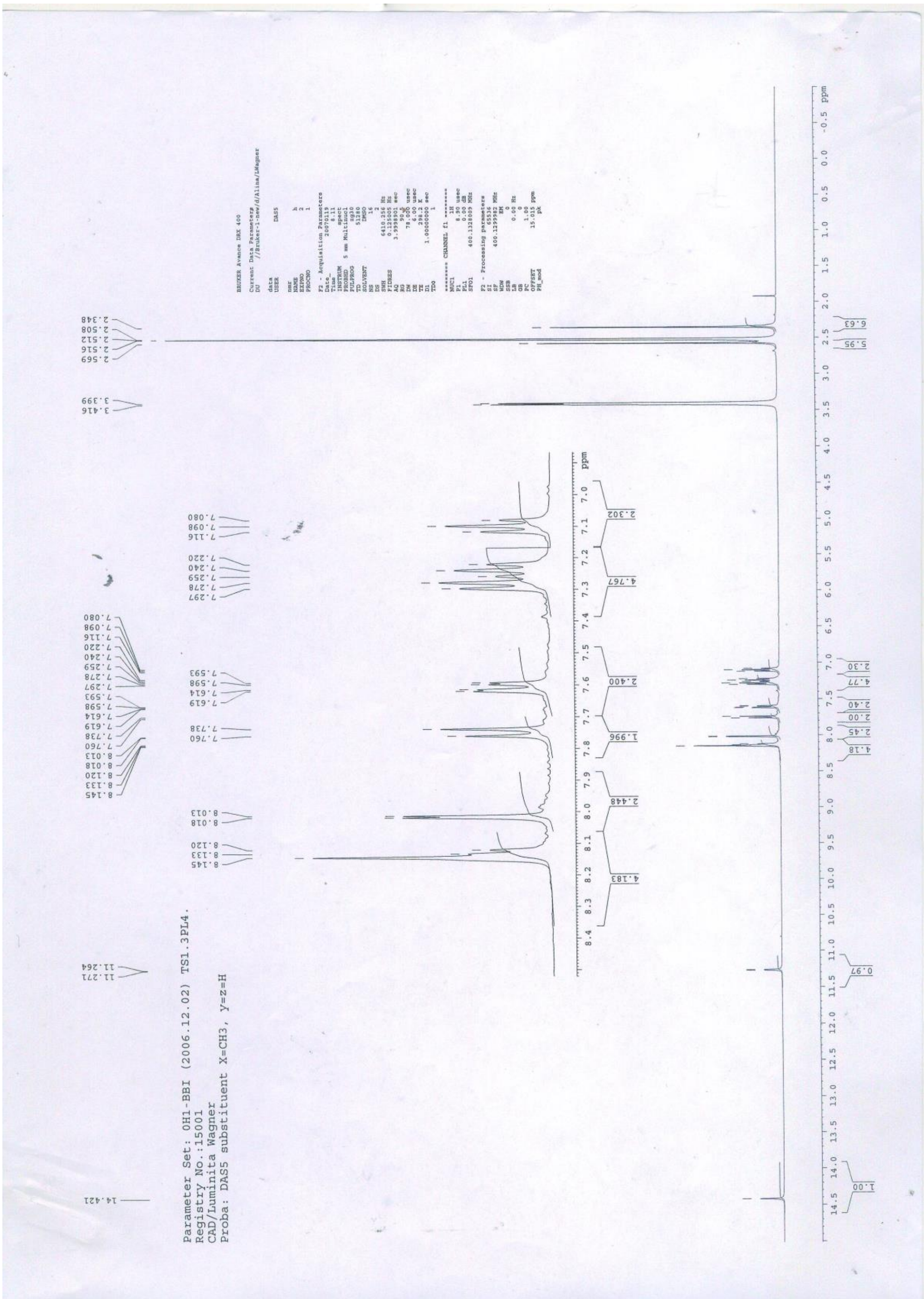
Parameter Set: OH1-BBI (2006.12.02) TS1.3PL4.
Registry No.:14992
AN/Luminita Wagner
Proba: DAS3 substituent Cl
sw=32, o1p=10

IV

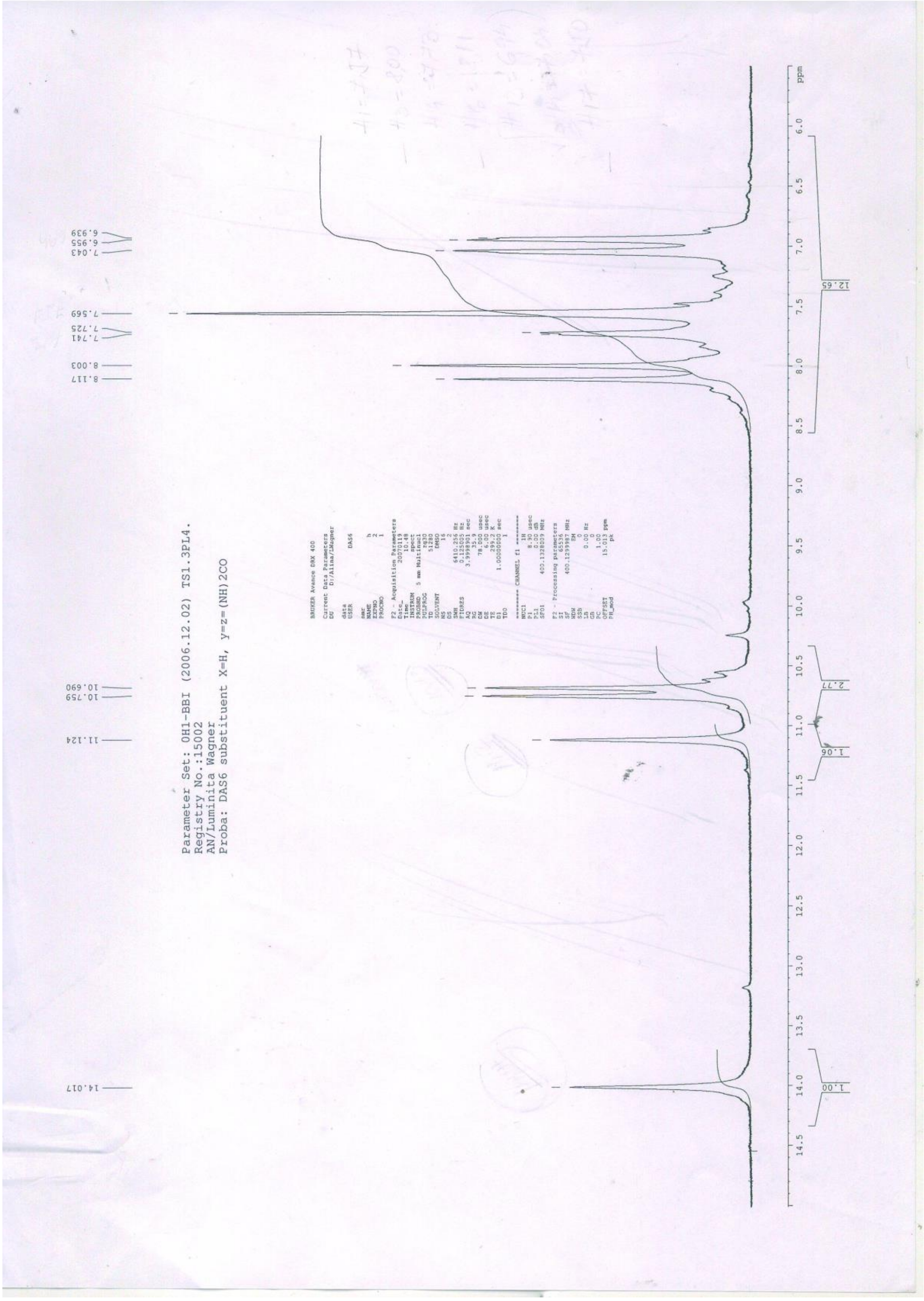


Parameter Set: OH1-BBI (2006.12.02) TS1.3PL4.
Registry No.:14998
CAD/Luminita Wagner
Proba: DAS4 substituent X=Cl, y=z=H

V

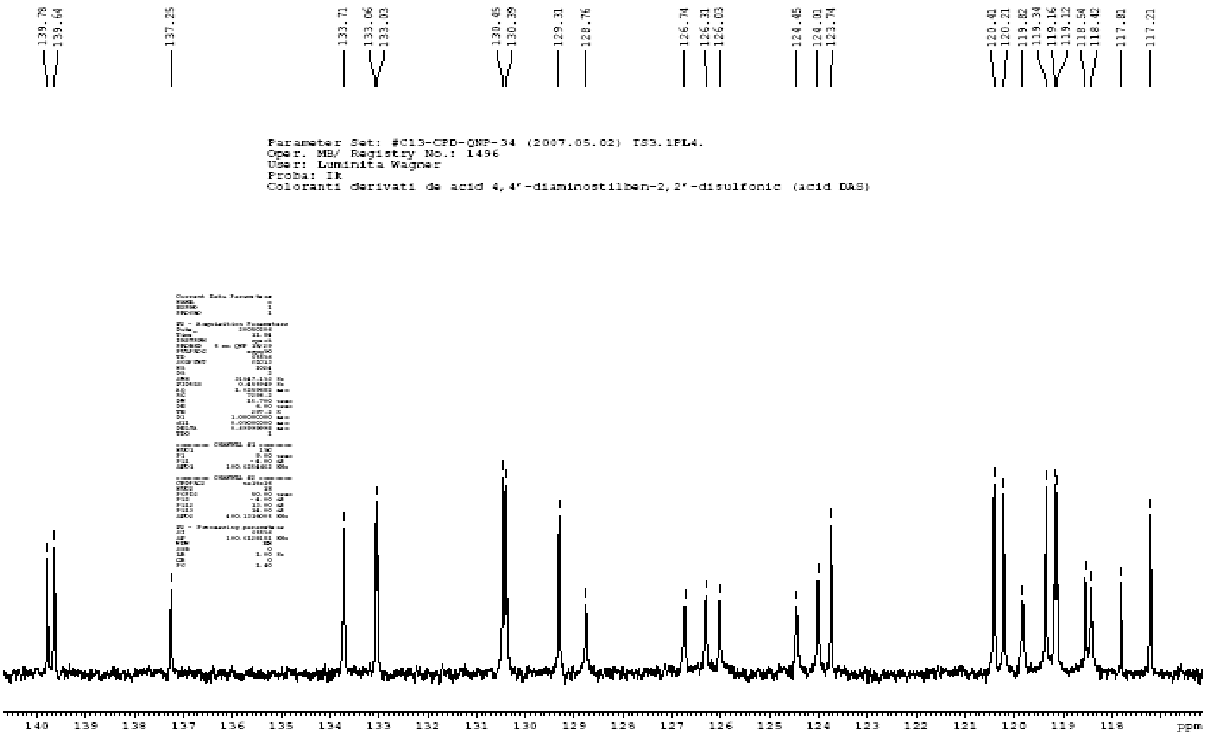

Parameter Set: OH1-BBI (2006.12.02) TS1.3PL4.
Registry No.:15001
CAD/Luminita Wagner
Proba: DAS5 substituent X=CH3, y=z=H

VI

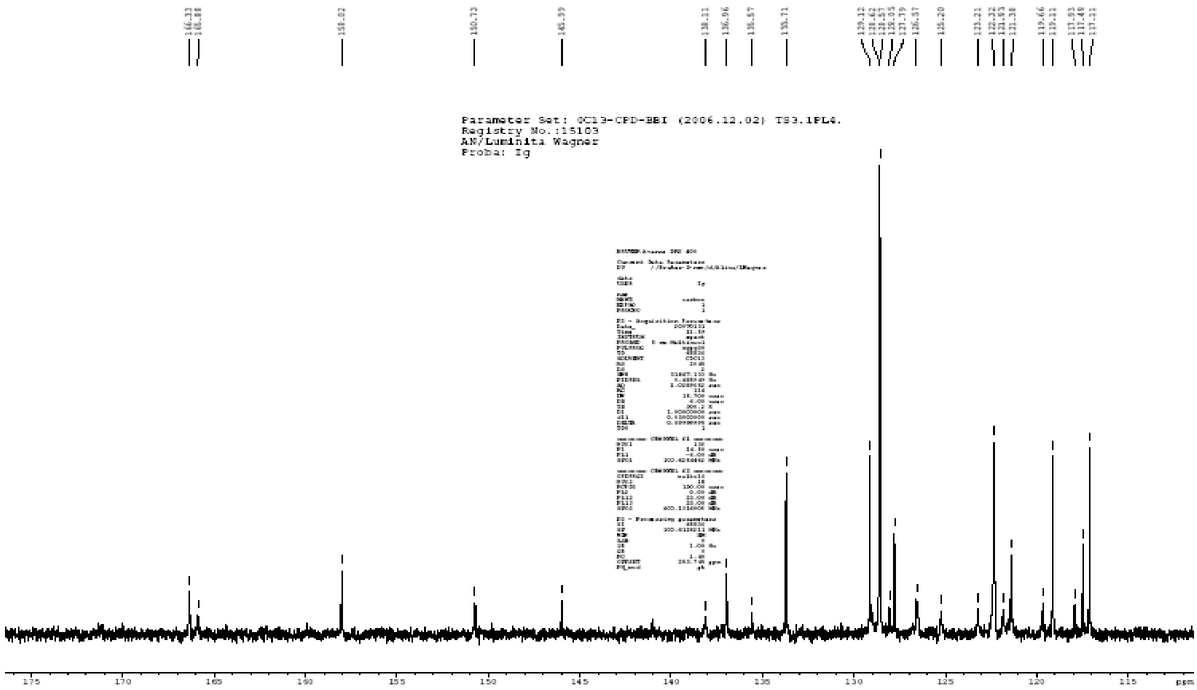

Parameter Set: OH1-BBI (2006.12.02) TS1.3PL4.
Registry No.:15002
AN/Luminita Wagner
Proba: DAS6 substituent X=H, y=z=(NH)2CO

SPECTRELE [13]C-RMN ALE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (X-XV;XIX)-detaliu

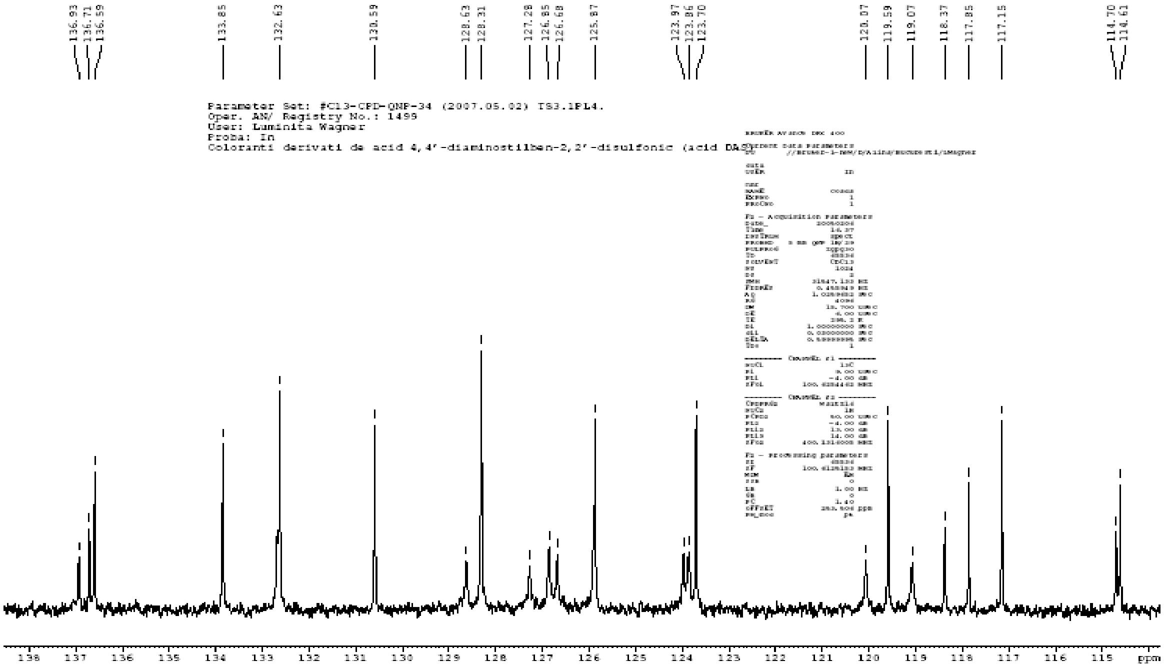
X



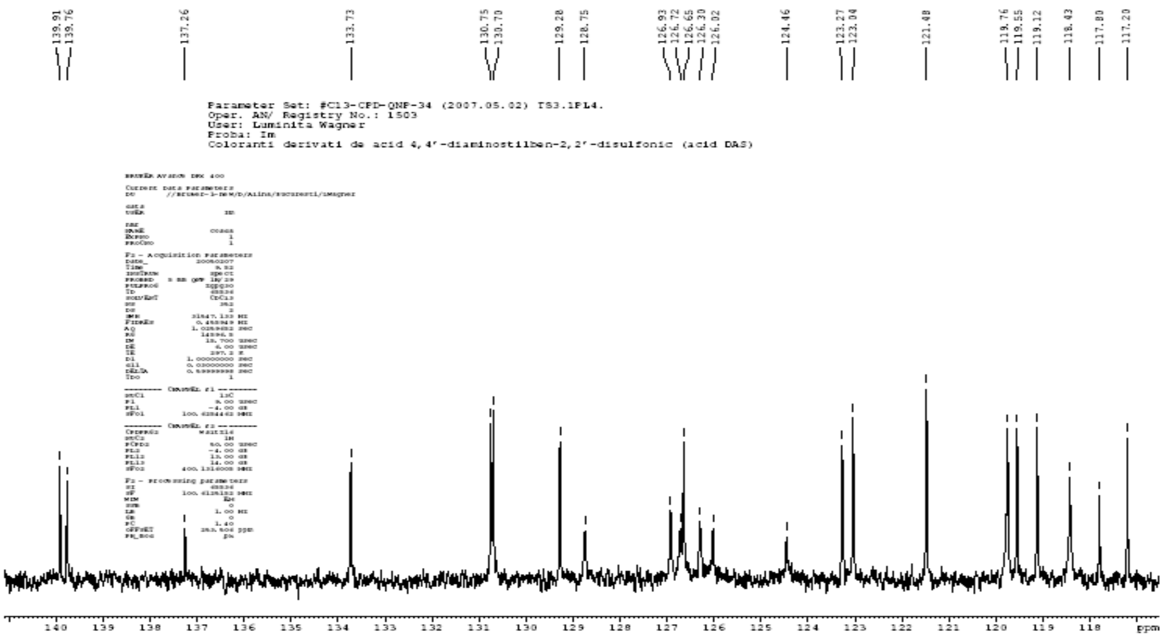
XI



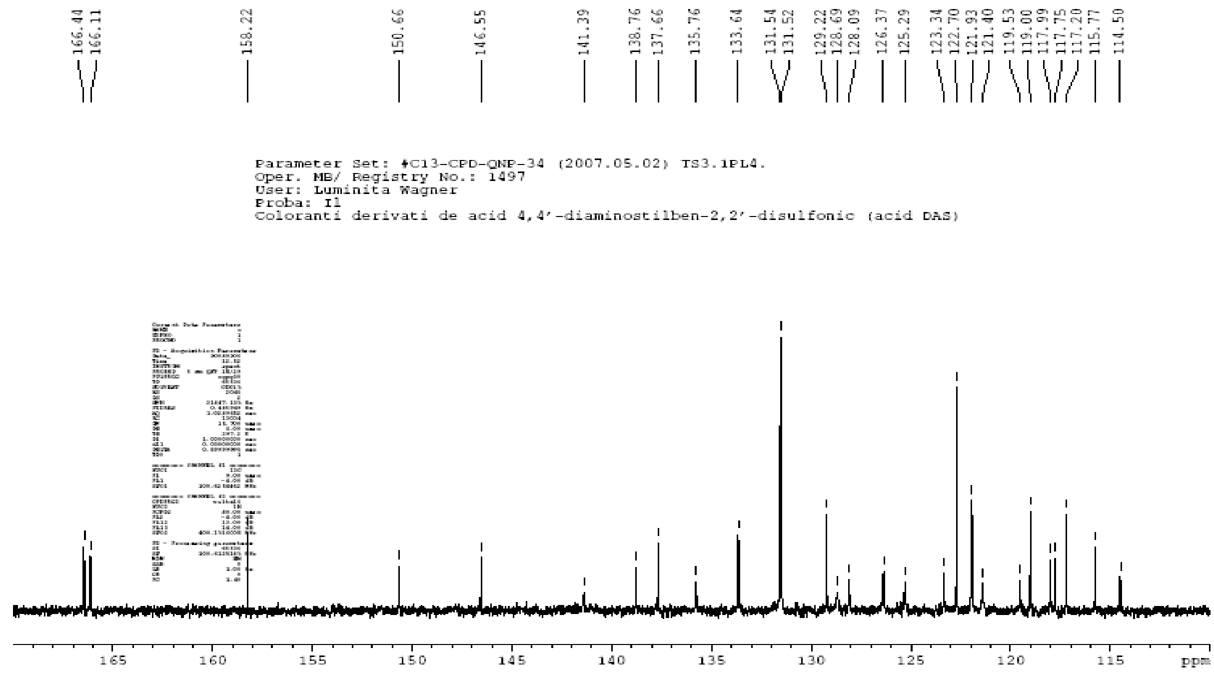
XII


Parameter Set: #C13-CPD-QNP-34 (2007.05.02) TS3.1PL4.
Oper. AN/ Registry No.: 1499
User: Luminita Wagner
Proba: In
Coloranti derivati de acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic (acid DAS)
ppm

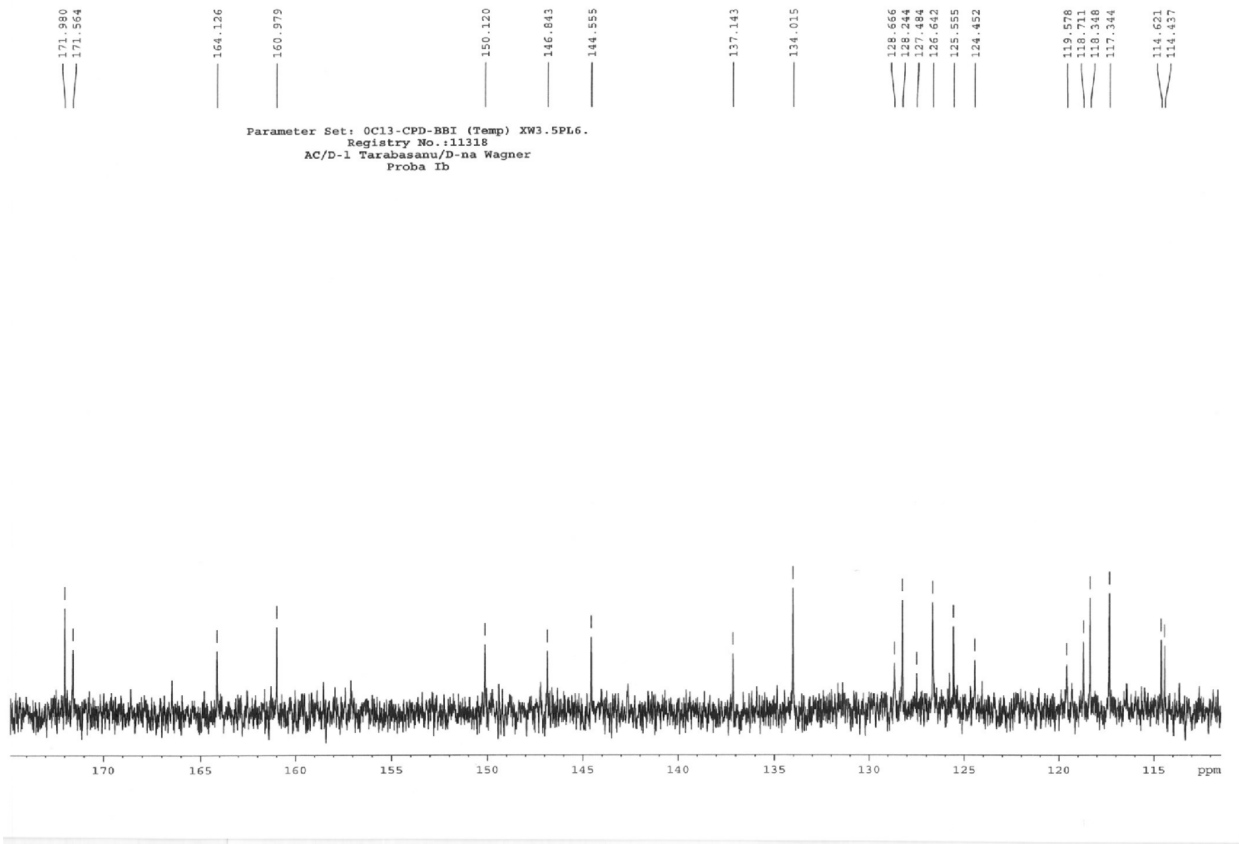
XIII


Parameter Set: #C13-CPD-QNP-34 (2007.05.02) TS3.1PL4.
Oper. AN/ Registry No.: 1503
User: Luminita Wagner
Proba: Im
Coloranti derivati de acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic (acid DAS)
ppm

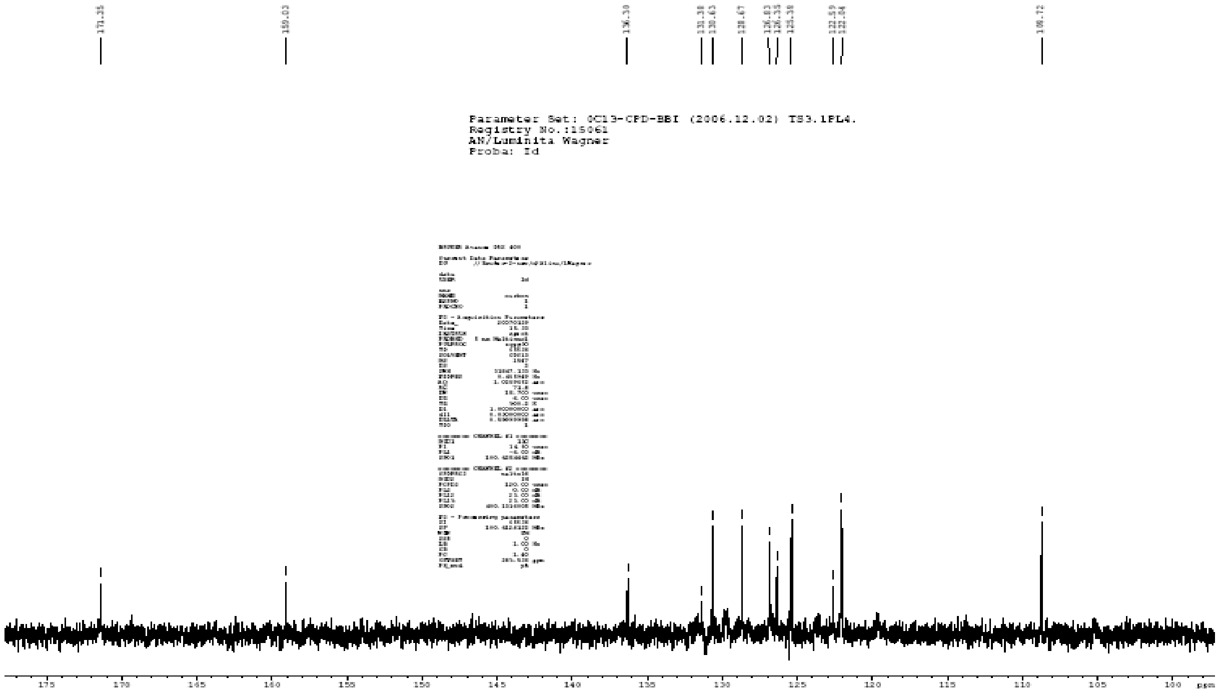
XIV


166.44
166.11
158.22
150.66
146.55
141.39
138.76
137.66
135.76
133.64
131.54
131.52
129.22
128.69
128.09
126.37
125.29
123.34
122.70
121.93
121.40
119.53
119.00
117.99
117.75
117.20
115.77
114.50
Parameter Set: #C13-CPD-QNP-34 (2007.05.02) TS3.1PL4.
Oper. MB/ Registry No.: 1497
User: Luminita Wagner
Proba: I1
Coloranti derivati de acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic (acid DAS)
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
ppm

XV

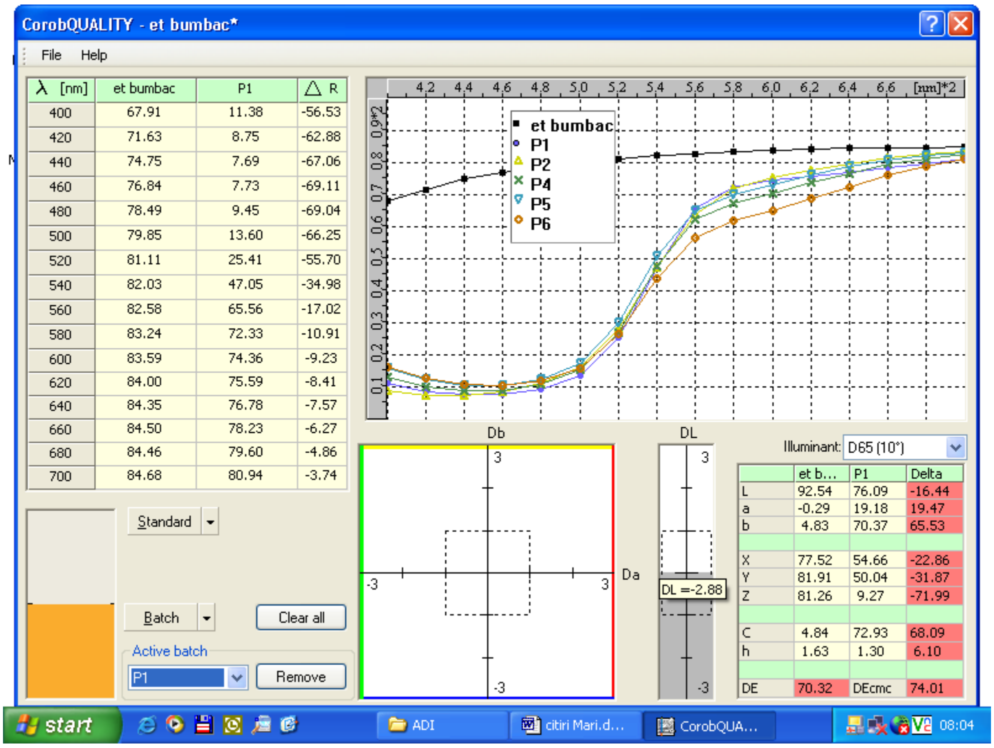

171.980
171.564
164.126
160.979
150.120
146.843
144.555
137.143
134.015
128.666
128.244
127.484
126.642
125.555
124.452
119.578
118.711
118.348
117.344
114.621
114.437
Parameter Set: 0C13-CPD-BBI (Temp) XW3.5PL6.
Registry No.:11318
AC/D-1 Tarabasanu/D-na Wagner
Proba Ib
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
ppm

XIX


171.25
159.03
136.30
131.38
130.63
128.67
126.83
126.35
125.38
122.59
122.04
108.72
Parameter Set: 0C13-CPD-BBI (2006.12.02) TS3.1PL4.
Registry No.:15061
AN/Luminita Wagner
Proba: Id
175
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
ppm

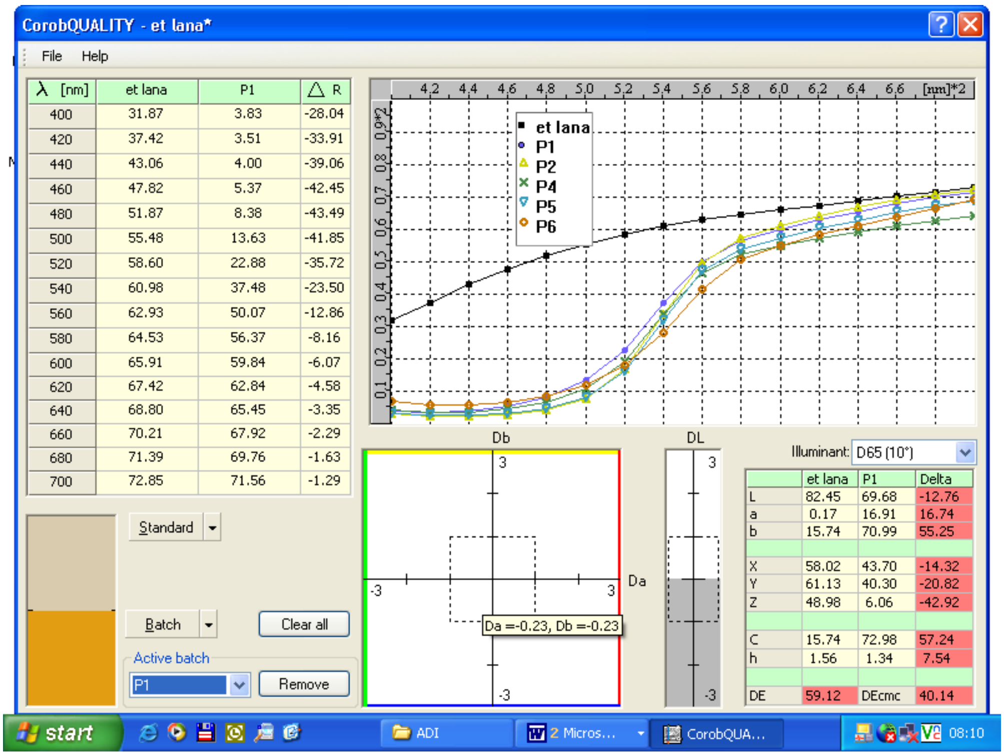
ANEXA IV

SPECTRELE DE REFLEXIE EFECTUATE PE EPRUVETE DIN SUPORT CELULOZIC; PROTEIC VOPSITE CU COLORANŢII AZO-STILBENICI (I, II, IV-VI) COMPARATIV CU SUPORTUL CELULOZIC, PROTEIC NEVOPSIT



λ [nm]	et bumbac	P1	Δ R
400	67.91	11.38	-56.53
420	71.63	8.75	-62.88
440	74.75	7.69	-67.06
460	76.84	7.73	-69.11
480	78.49	9.45	-69.04
500	79.85	13.60	-66.25
520	81.11	25.41	-55.70
540	82.03	47.05	-34.98
560	82.58	65.56	-17.02
580	83.24	72.33	-10.91
600	83.59	74.36	-9.23
620	84.00	75.59	-8.41
640	84.35	76.78	-7.57
660	84.50	78.23	-6.27
680	84.46	79.60	-4.86
700	84.68	80.94	-3.74

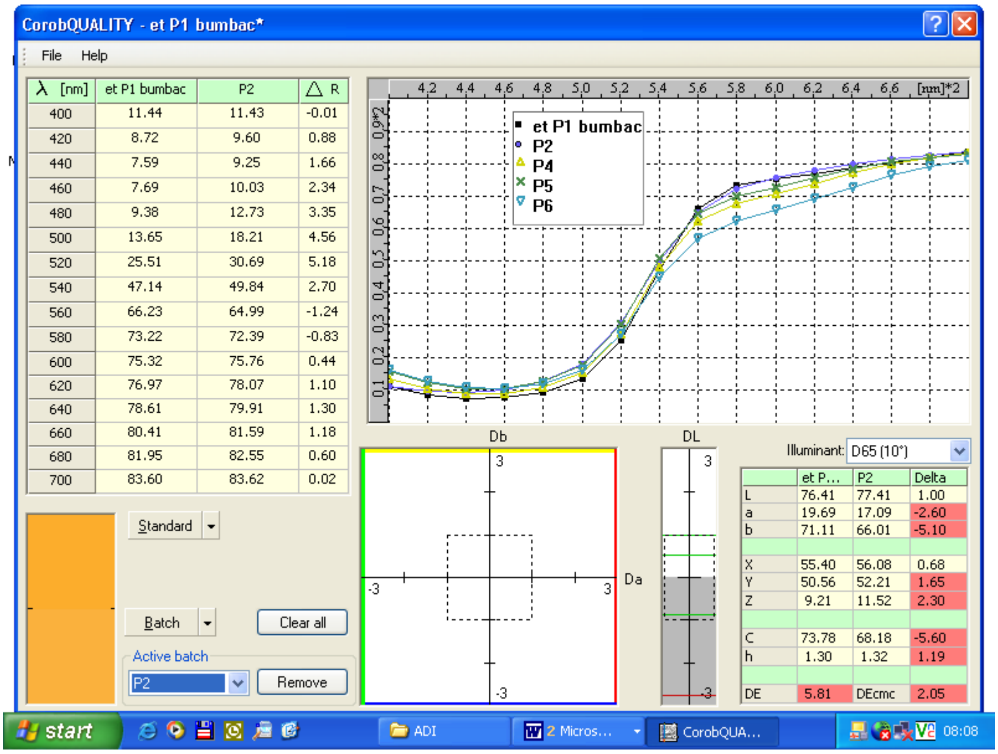
	et b...	P1	Delta
L	92.54	76.09	-16.44
a	-0.29	19.18	19.47
b	4.83	70.37	65.53
X	77.52	54.66	-22.86
Y	81.91	50.04	-31.87
Z	81.26	9.27	-71.99
C	4.84	72.93	68.09
h	1.63	1.30	6.10
DE	70.32	DEcmc	74.01

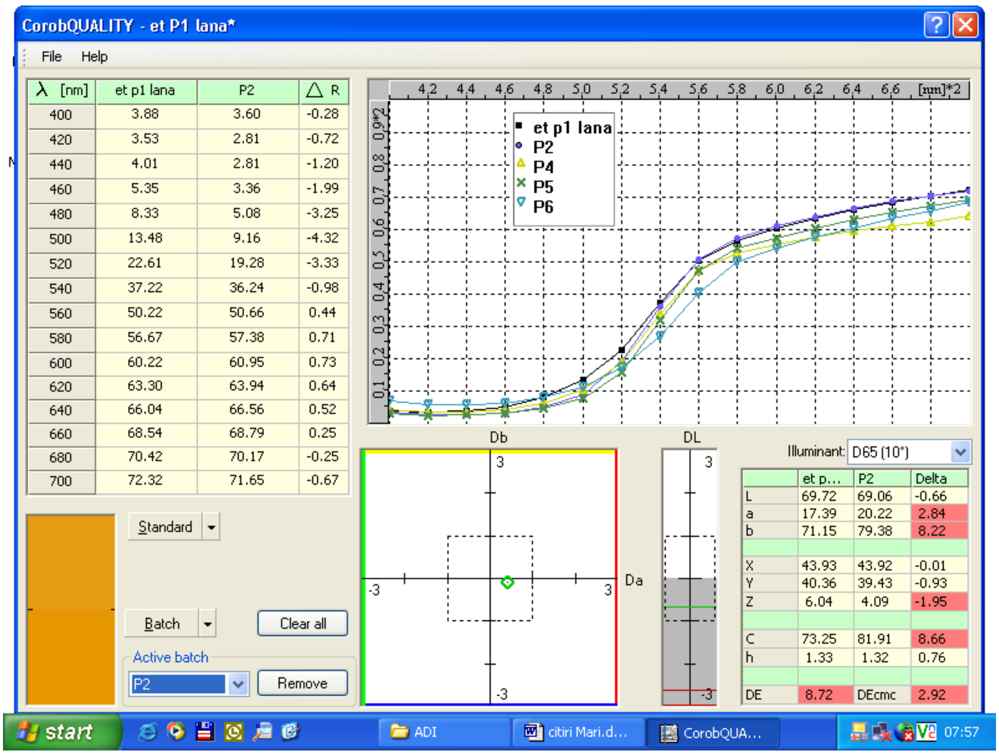


λ [nm]	et lana	P1	Δ R
400	31.87	3.83	-28.04
420	37.42	3.51	-33.91
440	43.06	4.00	-39.06
460	47.82	5.37	-42.45
480	51.87	8.38	-43.49
500	55.48	13.63	-41.85
520	58.60	22.88	-35.72
540	60.98	37.48	-23.50
560	62.93	50.07	-12.86
580	64.53	56.37	-8.16
600	65.91	59.84	-6.07
620	67.42	62.84	-4.58
640	68.80	65.45	-3.35
660	70.21	67.92	-2.29
680	71.39	69.76	-1.63
700	72.85	71.56	-1.29

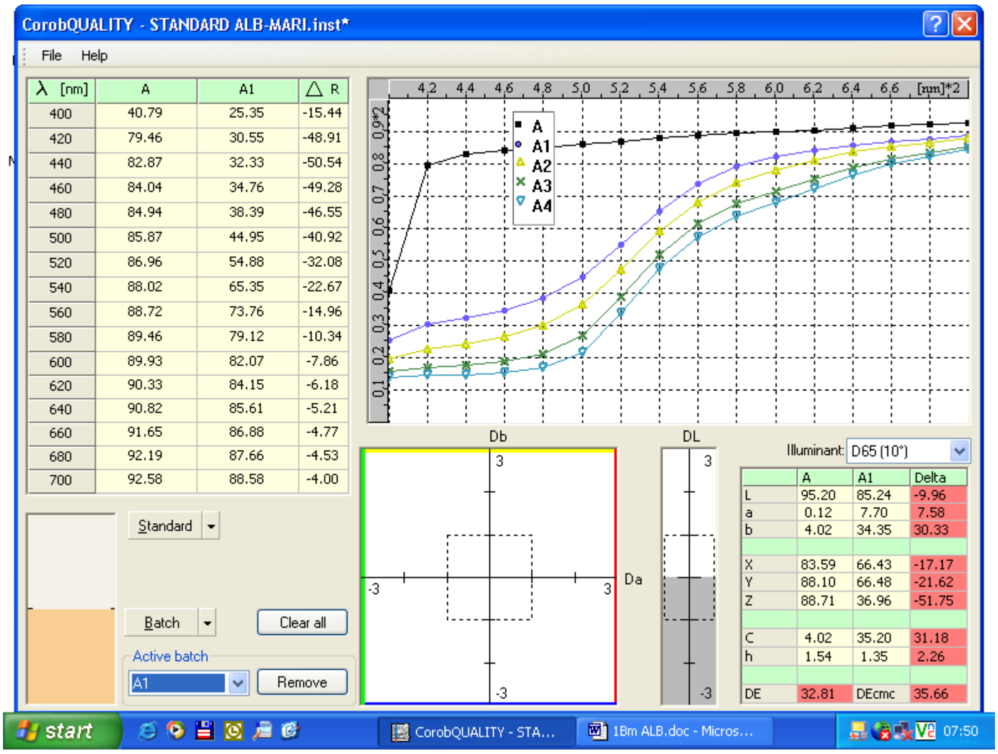
	et lana	P1	Delta
L	82.45	69.68	-12.76
a	0.17	16.91	16.74
b	15.74	70.99	55.25
X	58.02	43.70	-14.32
Y	61.13	40.30	-20.82
Z	48.98	6.06	-42.92
C	15.74	72.98	57.24
h	1.56	1.34	7.54
DE	59.12	DEcmc	40.14

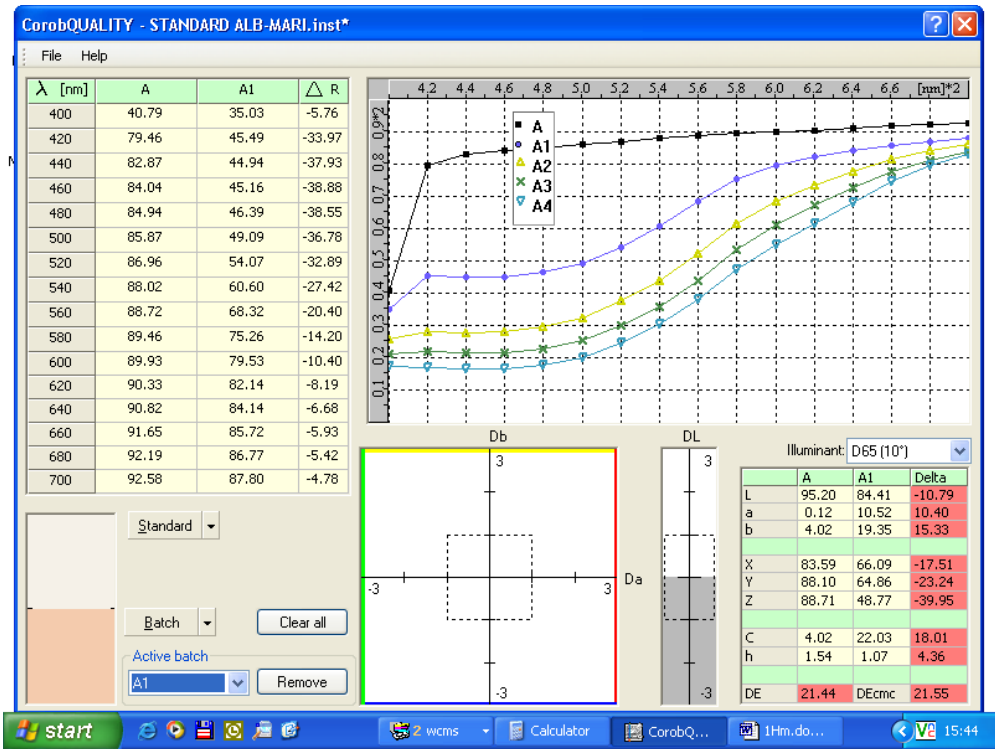
SPECTRELE DE REFLEXIE EFECTUATE PE EPRUVETE DIN SUPORT CELULOZIC; PROTEIC VOPSITE CU COLORANŢII AZO-STILBENICI (II, IV-VI) COMPARATIV CU SUPORTUL CELULOZIC, PROTEIC VOPSIT CU COLORANTUL AZO-STILBENIC (I)





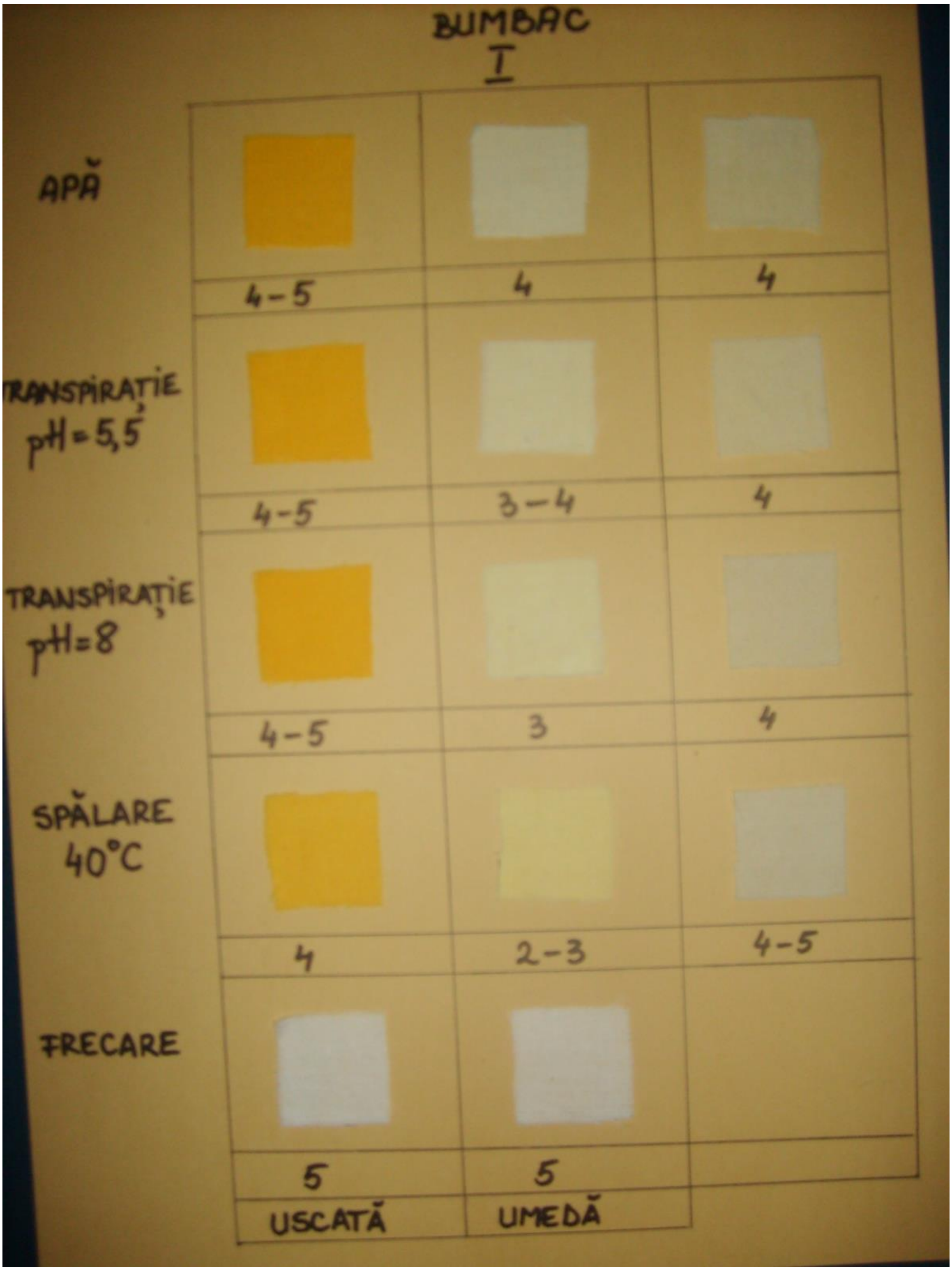
SPECTRELE DE REFLEXIE EFECTUATE PE PELICULELE APLICATE PE LEMN ALE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (XV, XVI) COMPARATIV CU STANDARDUL ALB

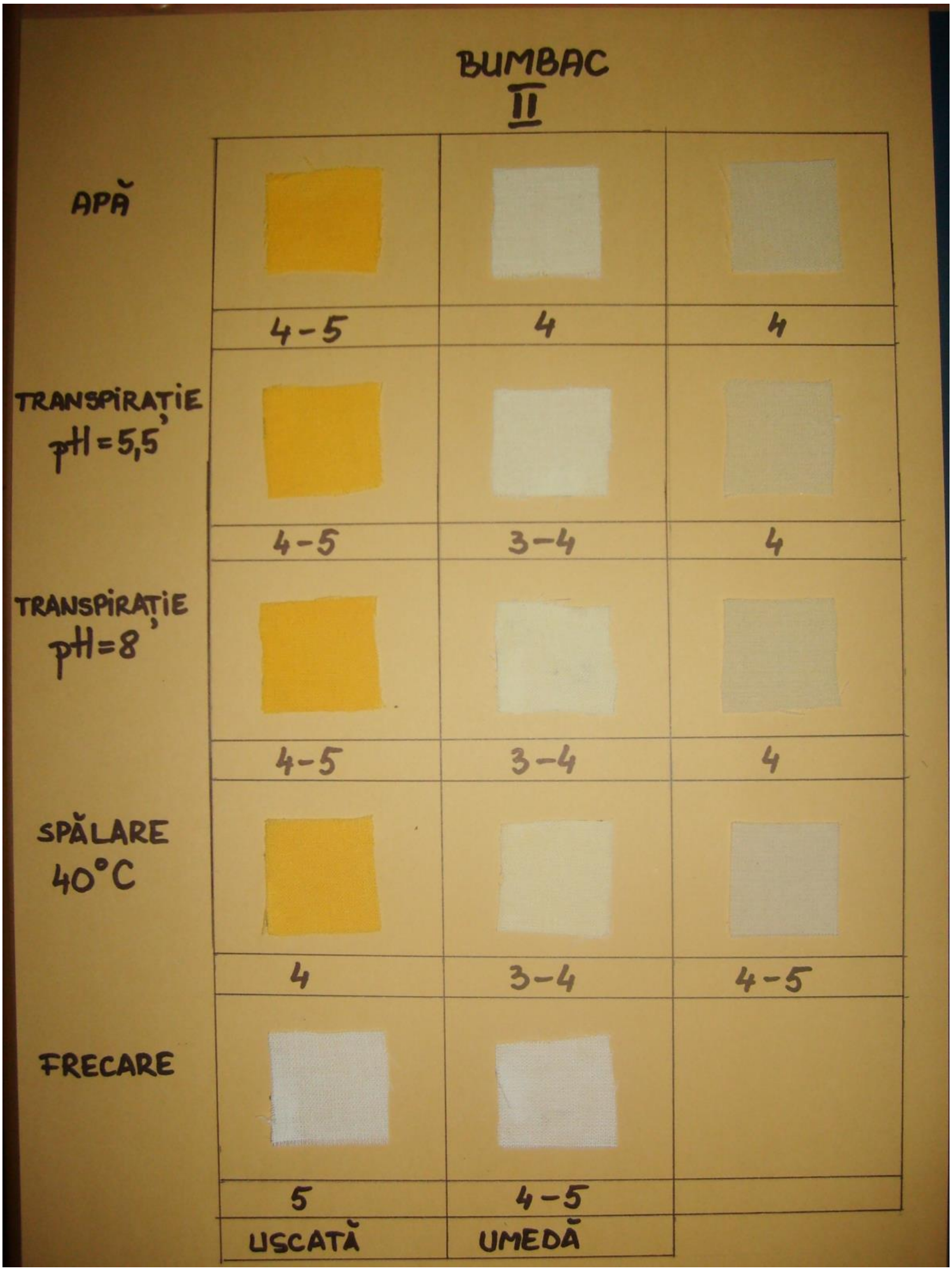


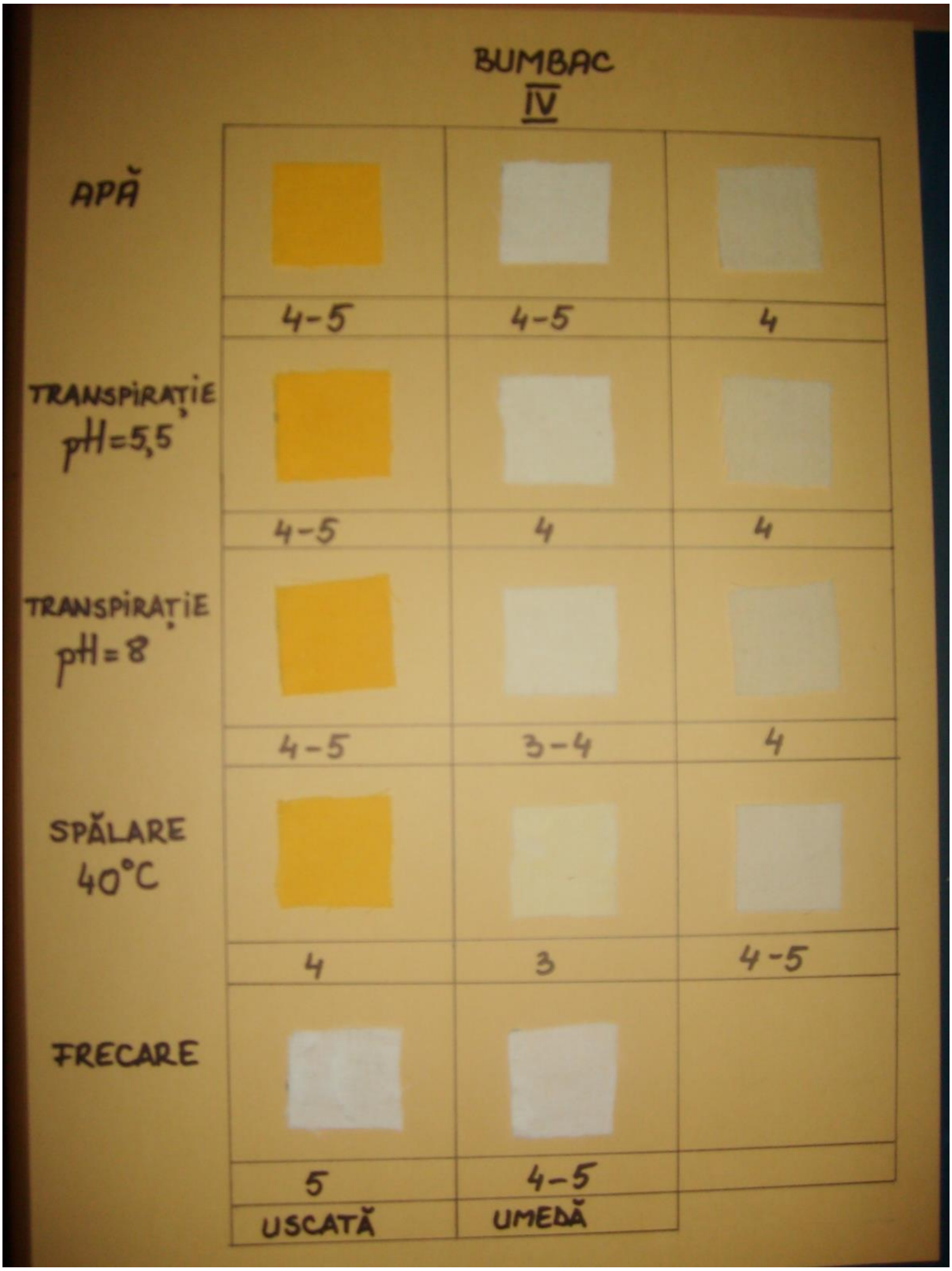


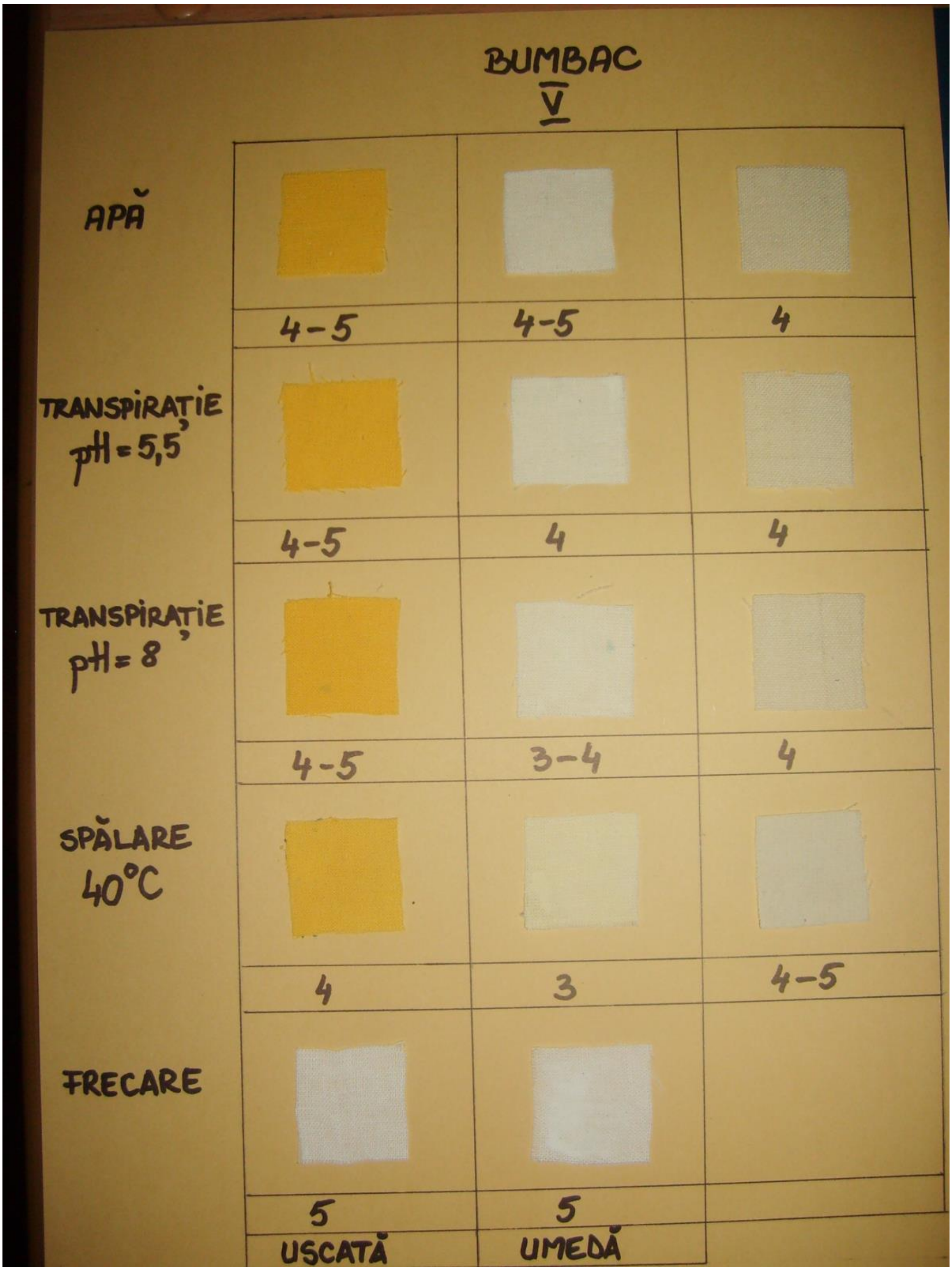
ANEXA V

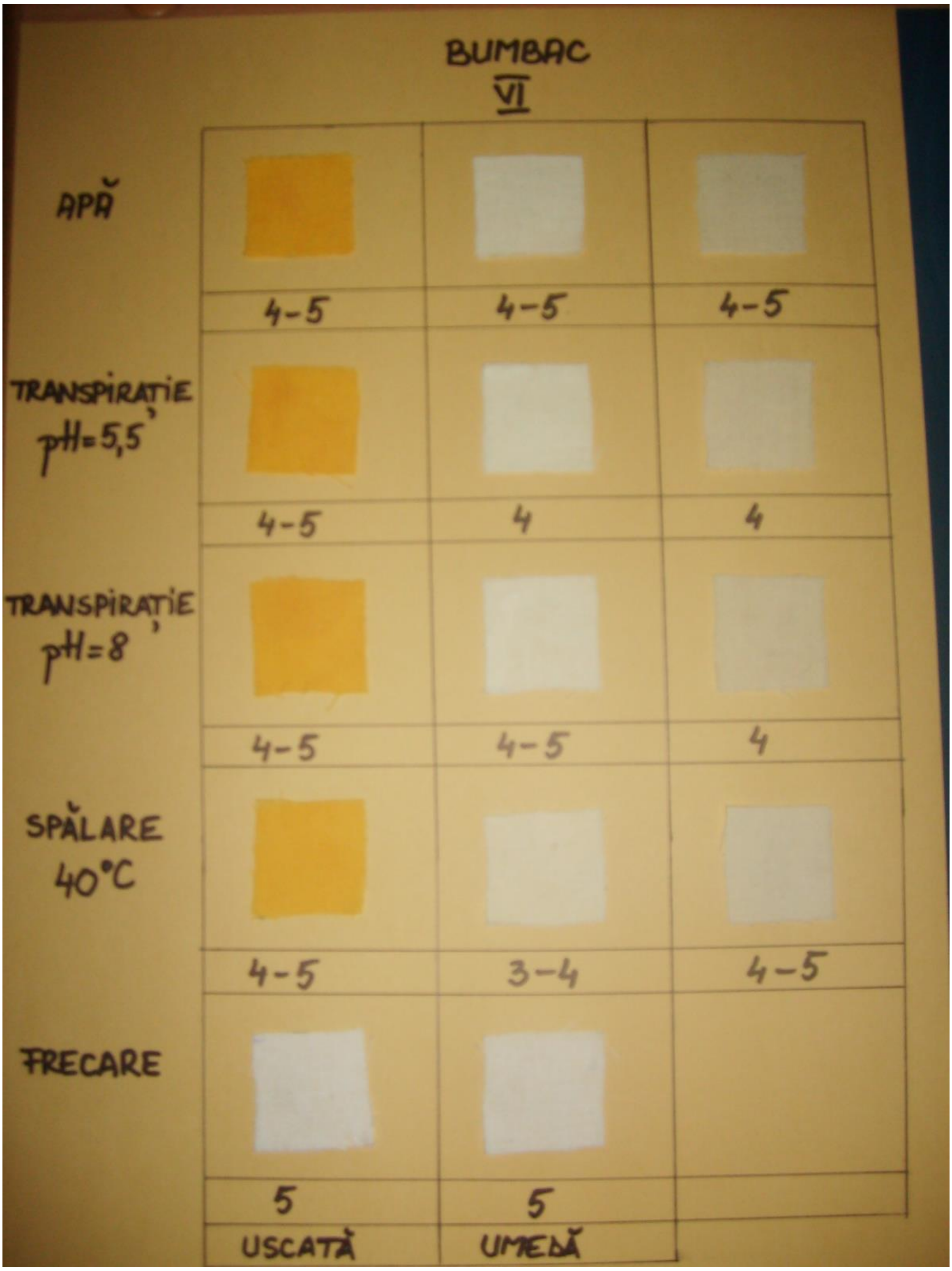
REZISTENŢELE COLORANŢILOR AZO-STILBNICI (I; II; IV-VI) PE SUPORT CELULOZIC



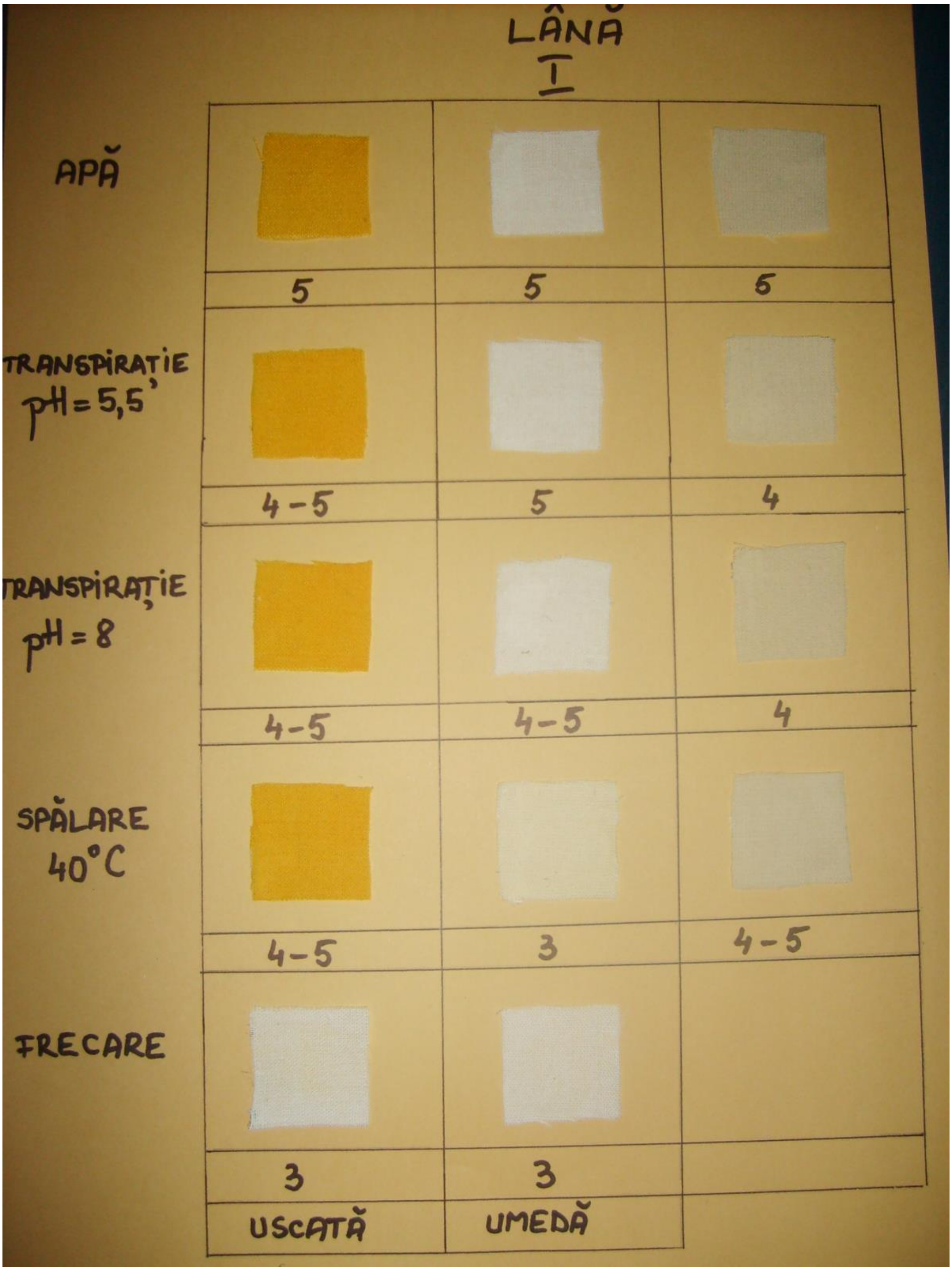

BUMBAC
II
APĂ
4-5
4
4
TRANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
3-4
4
TRANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
3-4
4
SPĂLARE
40°C
4
3-4
4-5
FRECARE
5
4-5
USCATĂ
UMEDĂ

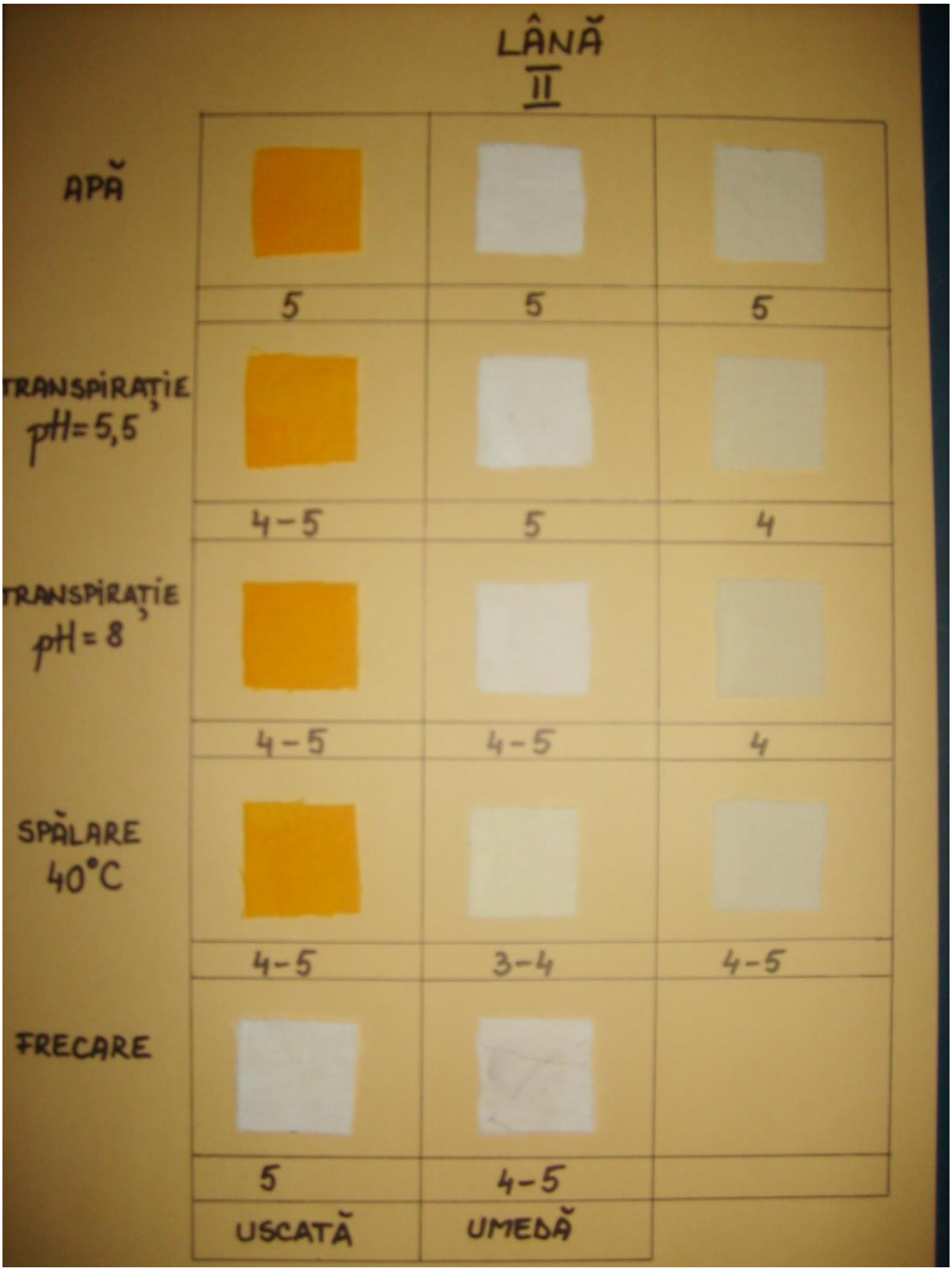

BUMBAC
IV
APĂ
4-5
4-5
4
TRANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
4
4
TRANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
3-4
4
SPĂLARE
40°C
4
3
4-5
FRECARE
5
4-5
USCATĂ
UMEDĂ

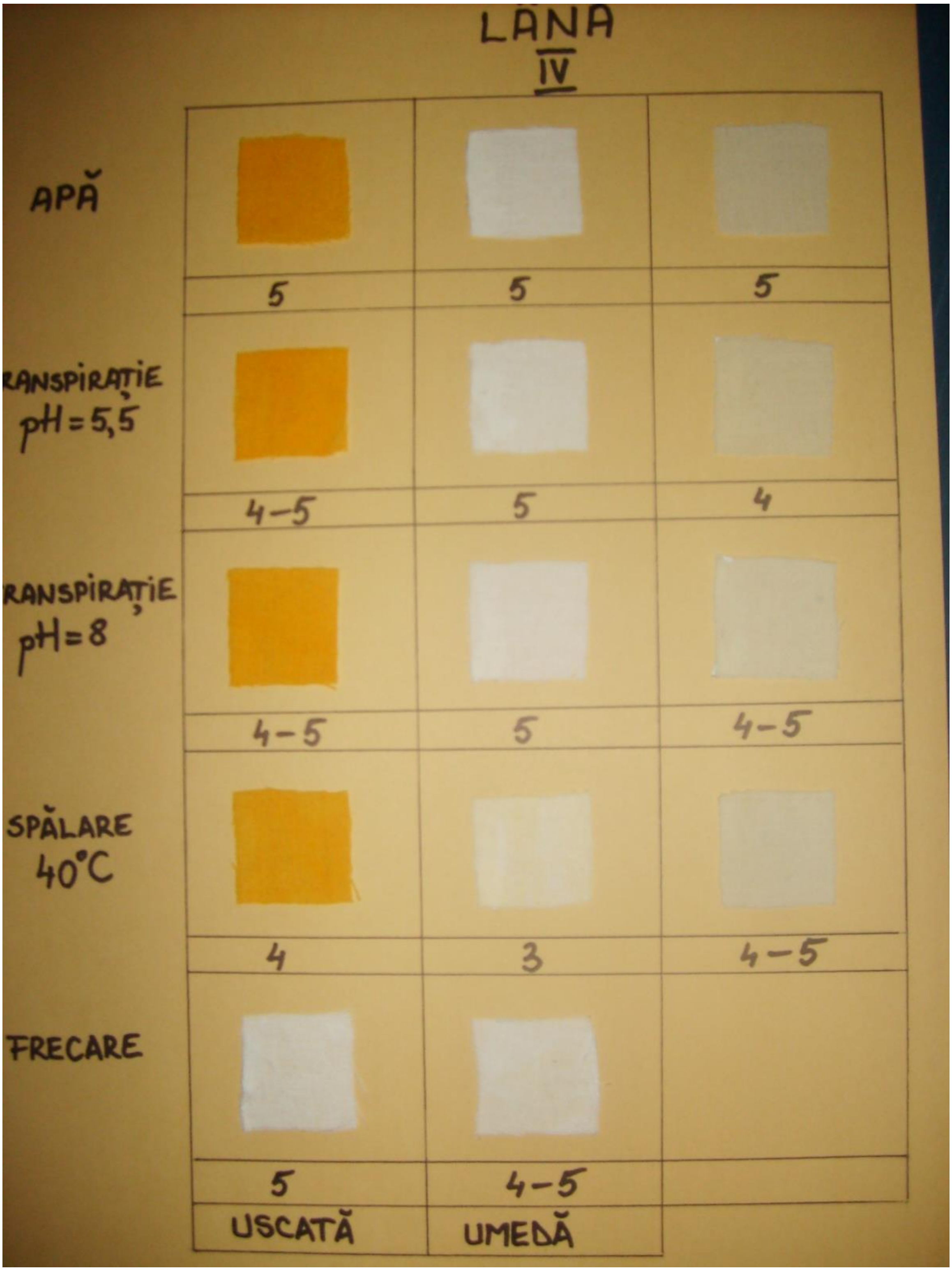

BUMBAC
V
APĂ
4-5
4-5
4
TRANSPIRAȚIE pH=5,5
4-5
4
4
TRANSPIRAȚIE pH=8
4-5
3-4
4
SPĂLARE 40°C
4
3
4-5
FRECARE
5
5
USCATĂ
UMEDĂ

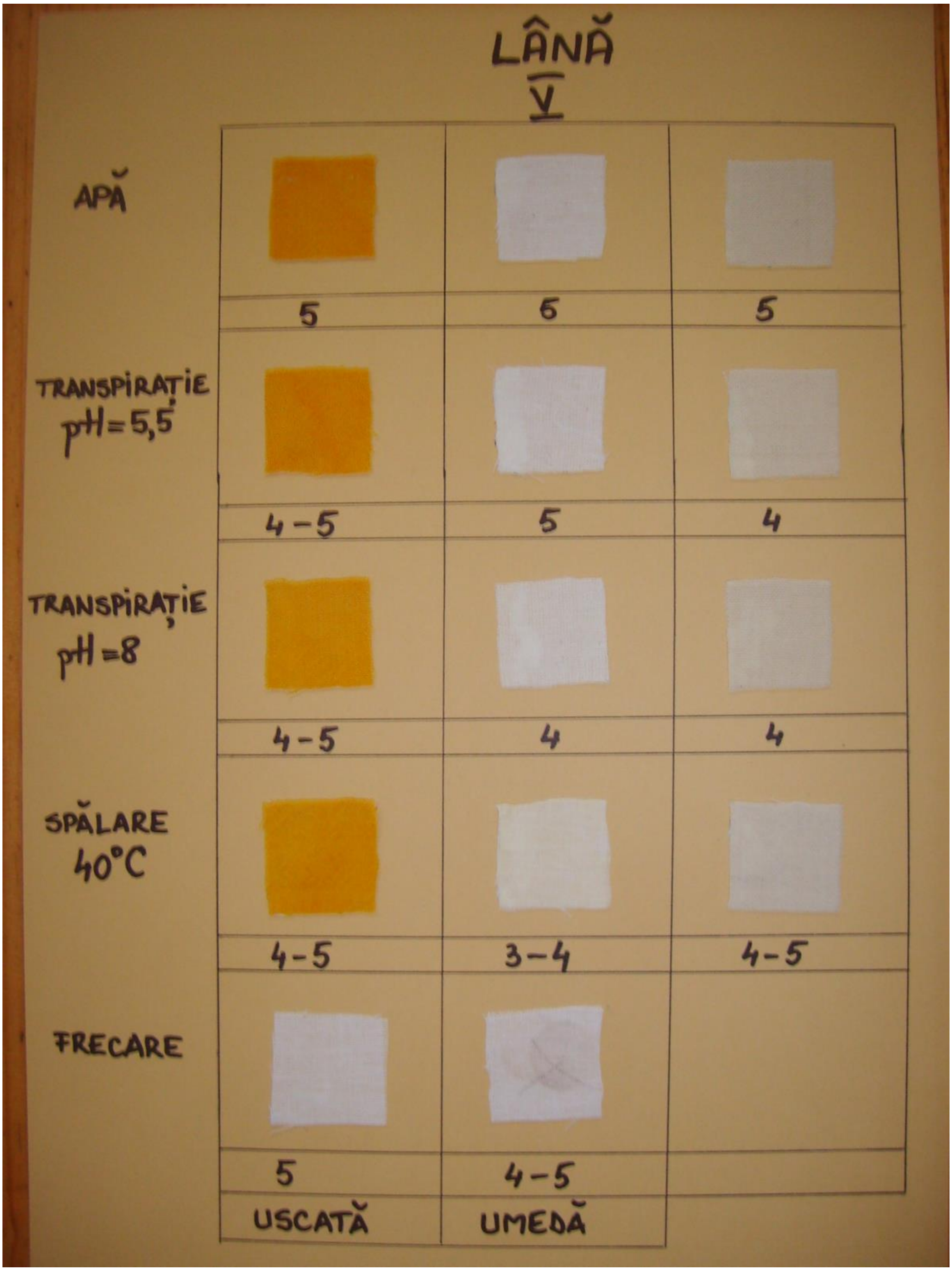

BUMBAC
VI
APĂ
4-5
4-5
4-5
TRANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
4
4
TRANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
4-5
4
SPĂLARE
40°C
4-5
3-4
4-5
FRECARE
5
5
USCATĂ
UMEDĂ

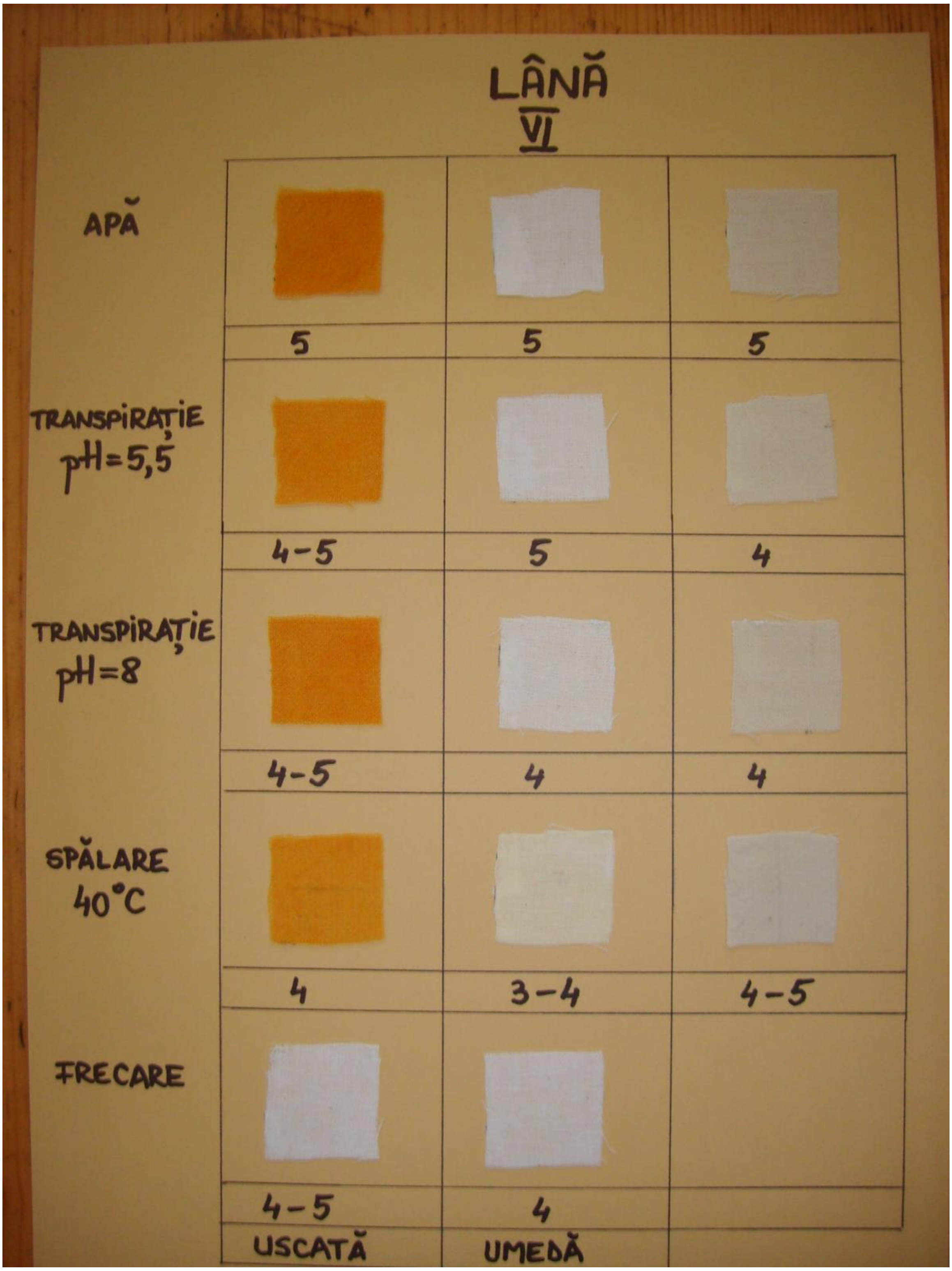
REZISTENŢELE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (I; II; IV-VI) PE SUPORT PROTEIC




LÂNĂ
II
APĂ
5
5
5
TRANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
5
4
TRANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
4-5
4
SPĂLARE
40°C
4-5
3-4
4-5
FRECARE
5
4-5
USCATĂ
UMEDĂ


LÂNA
IV
APĂ
5
5
5
RANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
5
4
RANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
5
4-5
SPĂLARE
40°C
4
3
4-5
FRECARE
5
4-5
USCATĂ
UMEDĂ

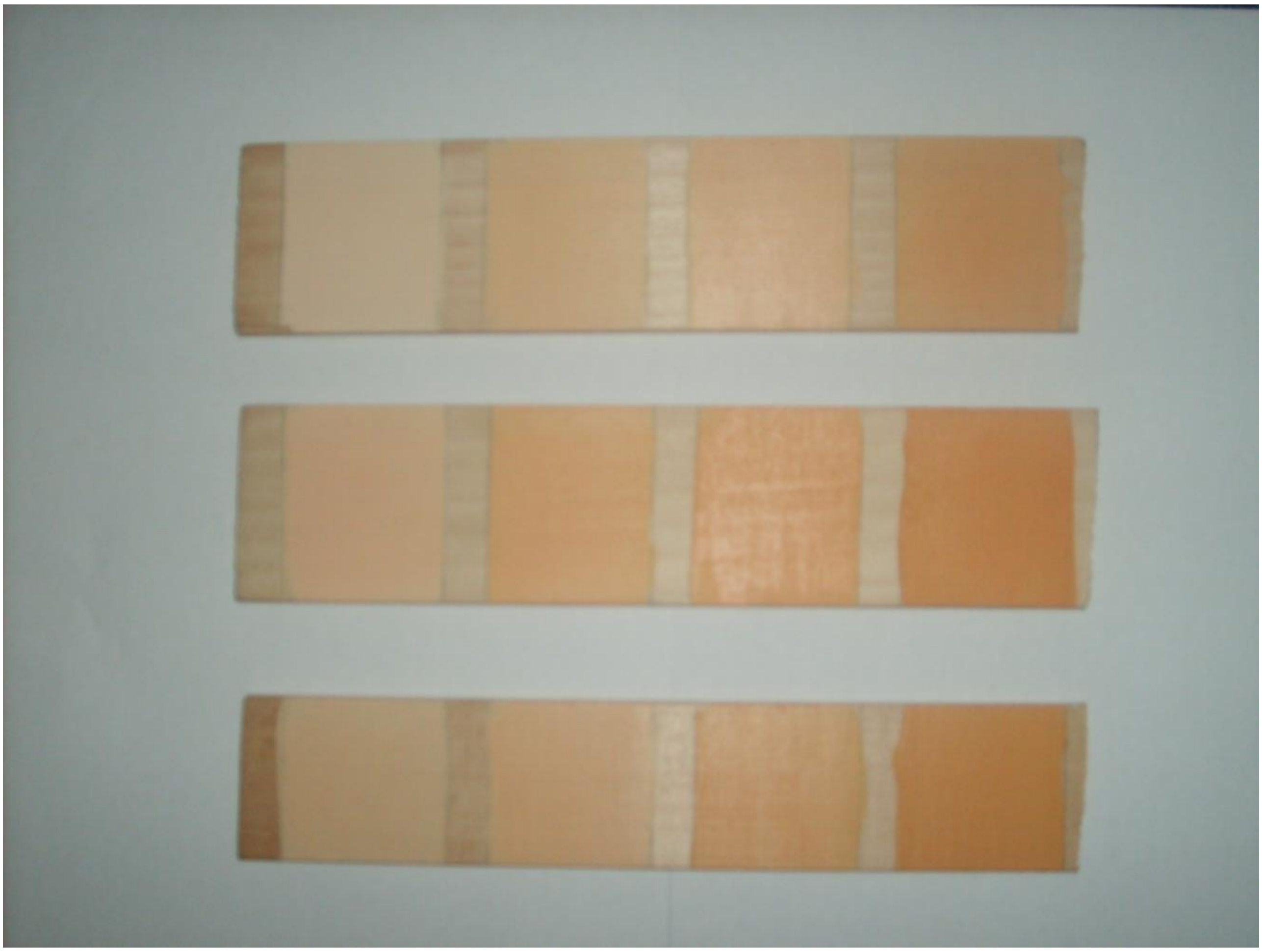

LÂNĂ
V
APĂ
5
5
5
TRANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
5
4
TRANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
4
4
SPĂLARE
40°C
4-5
3-4
4-5
FRECARE
5
4-5
USCATĂ
UMEDĂ


LÂNĂ
VI
APĂ
5
5
5
TRANSPIRAȚIE
pH=5,5
4-5
5
4
TRANSPIRAȚIE
pH=8
4-5
4
4
SPĂLARE
40°C
4
3-4
4-5
FRECARE
4-5
4
USCATĂ
UMEDĂ

PELICULELE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (VII; VIII; XV;XVI)



PELICULELE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (IX; X; XI)



PELICULELE COLORANŢILOR AZO-STILBENICI (XVIII; XIX; XX)

\

